Rechnersimulationen zur Temperaturabhängigkeit des Rotationstunnelns in Molekülkristallen

von

Lothar Bätz

aus Untersiemau

Diss
Erlangen

1986 ℕ 359

Rechnersimulationen zur Temperaturabhängigkeit des Rotationstunnelns in Molekülkristallen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Lothar Bätz
aus Untersiemau

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1986

Vorsitzender der Promotionskommision: Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter: Professor Dr. A. Hüller

Zweitberichterstatter: Professor Dr. P.G. Reinhard

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

ZUSAMMENFASSUNG 1

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG 2

2. DAS MODELL 14

2.1. Modelle zur Temperaturabhängigkeit des Rotationstunnelns in Molekülkristallen 14
2.2. Kopplung an Gitterfreiheitsgrade 20
2.3. Das Problem der Reibung in einer quantenmechanischen Beschreibung 22
2.4. Bewegungsgleichungen 26
2.5. Diskretisierung der Zeitentwicklung 29
2.6. Rechnersimulationen 38
2.7. Besonderheiten des Modells 44

3. NEUTRONENSTREUUNG 47

3.1. Dynamik des Streuprozesses 47
3.2. Übergangswahrscheinlichkeit in ein Volumenelement des Projektil-Impulsraums 50
3.3. Differentieller Streuquerschnitt 51
3.4. Entwicklung des Streuquerschnitts bis zu Termen niedrigster Ordnung in der Wechselwirkung 54
3.5. Einbeziehung des Neutronenspins 55
3.6. Kohärenter und inkohärenter Streuquerschnitt 58

4. ERGEBNISSE DER RECHNERSIMULATIONEN 63

4.1. Der inkohärente Neutronen-Streuquerschnitt 63
4.2. Weitere Näherungen 66
4.3. Neutronenspektren für Übergänge eines Einzelmoleküls 69
4.4. Mittelwertbildung über den gesamten Molekülkristall 79
4.5. Der Parameterraum 87
4.6. Schlußbemerkungen 88

Anhang A: VOLLSTÄNDIGE LÖSUNG DES EIGENWERTPROBLEMS FÜR DIE BEWEGUNG EINER METHYLGRUPPE IM RUHENDEN POTENTIAL 93

Anhang B: BERECHNUNG DER FÜR DEN NEUTRONEN-STREUQUERSCHNITT WESENTLICHEN MATRIXELEMENTE 110

LITERATURVERZEICHNIS 118

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Untersuchung der ebenen Rotationsdynamik eines Moleküls im Festkörper im Rahmen einer Einteilchenbeschreibung wird ein neues Modell entwickelt. Angestrebt wird die Erzielung von Ergebnissen in einem Temperaturbereich, dessen Ausdehnung den anderer Modelle und Näherungen weit übertrifft. Das betrachtete Molekül, eine CH_3-Gruppe, wird quantenmechanisch beschrieben und an einen klassischen Rotator, der den Einfluß der unmittelbaren Nachbarmoleküle vermitteln soll, gekoppelt. Der klassische Rotator seinerseits gehorcht einer Bewegungsgleichung vom Langevinschen Typ, in der ein stochastisches Drehmoment die Wechselwirkung mit dem Rest des Kristalls darstellt. Die Bewegungsgleichungen werden auf dem Rechner integriert. Über eine Verallgemeinerung der Theorie der Neutronenstreuung gelingt die Verknüpfung zwischen der Dynamik des Einzelmoleküls in einer quantenmechanischen Formulierung und dem daraus sich ergebenden inkohärenten Neutronen-Streuquerschnitt. Erste mit diesen Methoden ermittelte Neutronenspektren werden vorgestellt und diskutiert. Die aus Experimenten bekannte Verbreiterung von Spektrallinien bei steigender Kristalltemperatur wird von den Rechnungen reproduziert, eine ebenfalls erwartete Linienverschiebung dagegen nicht. Die quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Daten ist nicht zufriedenstellend, deshalb werden Vorschläge zur Verbesserung der Rechnungen erarbeitet.

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Als Molekülkristalle werden solche Festkörper bezeichnet, die von Bindungskräften deutlich unterscheidbarer Größenordnung zusammengehalten werden: Bestimmte Gruppen von Atomen sind durch kovalente Bindungen sehr stark miteinander zu Molekülen verkoppelt, während die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülen, die entweder von einer van der Waals-Anziehung oder von elektrostatischen Kräften herrührt, verhältnismäßig schwach ist. In diesem Fall ist es sinnvoll, die molekularen Gruppen als Einheiten, unter gewissen Voraussetzungen sogar als starre Einheiten, zu betrachten.

Elektronische Anregungsenergien liegen im allgemeinen bei einigen Elektronenvolt (eV). Schwingungen, die ein Molekül verzerren, beanspruchen die kovalenten Bindungen und haben typische Energien von etwa 0.1 eV. Für die Untersuchungen, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein sollen, sind dies sehr hohe Energiebereiche, so daß weder elektronische noch vibratorische Anregungen einbezogen werden. Allerdings wird das Symmetrieverhalten der Vibrationszustände unter Teilchenaustausch von Bedeutung sein.

Das Studium der Dynamik von Kristallbausteinen soll Aufschluß geben über die innerhalb des Festkörpers herrschenden Bindungskräfte. Diese Arbeit wird sich mit den Rotationsanregungen in Molekülkristallen beschäftigen, die von den winkelabhängigen Teilen der Wechselwirkung beeinflußt werden. Fig.1 zeigt Beispiele für Moleküle mit einem, zwei oder drei Rotationsfreiheitsgraden.

Üblicherweise werden kollektive und Einteilchen-Rotationsanregungen unterschieden. Erstere beruhen auf der Existenz einer winkelabhängigen Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülen, die zu einer Korrelation der entsprechenden Rotationsbewegungen führt. Solche Anregungen werden Librationsmoden genannt und sind völlig analog zu den Phononenmoden zu sehen, die kollektive Translationen im Kristallgitter beschreiben.

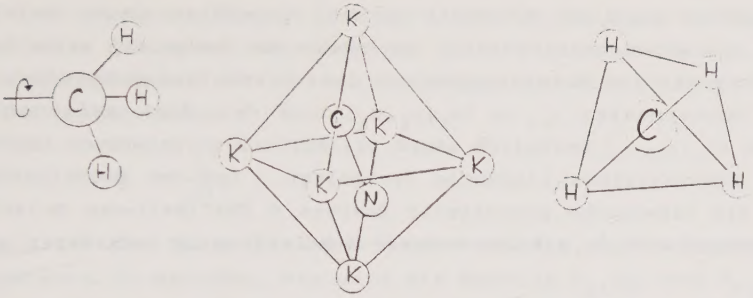


Fig. 1 : Moleküle mit 1, 2 oder 3 Rotationsfreiheitsgraden ($-CH_3$, CN^- in KCN, CH_4)

Der Übergang zu einer Darstellung des Kristalls im sogenannten Einteilchenbild gelingt mit Hilfe der Hartree- oder Molekularfeld-Näherung, bei der dem Zustand des gesamten Festkörpers künstlich eine Produktstruktur bestehend aus Einmolekülanteilen aufgezwungen wird. Mit Hilfe der Forderung nach Selbstkonsistenz kann diese Beschreibung zwar iterativ verbessert werden, im wesentlichen wird jedoch die Qualität der Näherung davon abhängen, ob die Wechselwirkungsterme zwischen verschiedenen Rotatoren tatsächlich vernachlässigbar sind gegenüber den sonstigen Einflüssen auf die Bewegung des Einzelmoleküls.

Die meisten vorliegenden experimentellen und theoretischen Arbeiten haben das Studium der Einteilchen-Rotationen zum Ziel, auf die die einschlägigen Untersuchungsmethoden weitaus besser zugeschnitten sind als auf die kollektiven Effekte. Den besten Überblick über den Stand der Forschung auf diesem Gebiet zu Beginn der 80er Jahre gibt ein Buch von Press[1].

Ein geschlossenes theoretisches Konzept, das die vollständige Beschreibung der Einteilchen-Rotationsdynamik von Molekülen im Festkörper erlauben würde, existiert bisher nicht. Stattdessen gibt es mehrere anerkannte Modelle mit voneinander abgegrenzten Gültigkeitsbereichen, die sich aus der folgenden Überlegung ergeben.

Betrachtet wird ein Kristall aus N+1 Molekülen. Jedes Molekül wird als eine starre Einheit behandelt. Das bedeutet, seine Lage im Ortsraum ist durch Angabe der drei kartesischen Koordinaten des Schwerpunkts $\underline{r}_\ell := (x_\ell, y_\ell, z_\ell)$ und der drei Eulerwinkel $\underline{\omega}_\ell := (\varphi_\ell, \vartheta_\ell, \psi_\ell)$ bezüglich eines willkürlich vorgegebenen raumfesten Bezugssystems eindeutig festgelegt. ℓ ist der Molekülindex. Für die klassische potentielle Energie V des (N+1)-ten Moleküls in Wechselwirkung mit den anderen N Molekülen im Festkörper gilt

$$(1.1) \qquad V = V(\underline{r}, \underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N, \underline{\omega}, \underline{\omega}_1, \ldots, \underline{\omega}_N)$$

Im folgenden soll nur die Abhängigkeit der Energie V von den in (1.1) ohne Index notierten Variablen des betrachteten Moleküls interessieren. Wegen der thermischen Bewegung der Gitterbausteine sind alle Koordinaten $\underline{r}_\ell = \underline{r}_\ell(t)$ und Orientierungen $\underline{\omega}_\ell = \underline{\omega}_\ell(t)$, $\ell = 1, \ldots, N$ Funktionen der Zeit t. Deshalb kann geschrieben werden

$$(1.2) \qquad V(\underline{r}, \underline{\omega}, t) := V(\underline{r}, \underline{r}_1(t), \ldots, \underline{r}_N(t), \underline{\omega}, \underline{\omega}_1(t), \ldots, \underline{\omega}_N(t))$$

Ist $w(\underline{r})$ die räumliche Wahrscheinlichkeitsdichte für den Molekülschwerpunkt, dann wird definiert:

$$(1.3) \qquad V(\underline{\omega}, t) := \int d^3r \; w(\underline{r}) \; V(\underline{r}, \underline{\omega}, t)$$

Dies läßt sich in eine Summe

$$(1.4) \qquad V(\underline{\omega}, t) = V_{st}(\underline{\omega}) + V_{fl}(\underline{\omega}, t)$$

zerlegen mit Hilfe der Definitionen

$$(1.5) \qquad V_{st}(\underline{\omega}) := \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} dt \; V(\underline{\omega}, t)$$

$$(1.6) \qquad V_{fl}(\underline{\omega}, t) := V(\underline{\omega}, t) - V_{st}(\underline{\omega})$$

$V_{st}(\underline{\omega})$ ist der statische, d.h. zeitunabhängige, $V_{fl}(\underline{\omega}, t)$ der fluktuierende Anteil der winkelabhängigen potentiellen Energie.

Es ist nun naheliegend, sich im folgenden über die Größenverhältnisse der beiden Summanden in (1.4) Gedanken zu machen. Eine Skalierungseinheit für diesen Vergleich bietet sich in Form der Rotationskonstanten B

$$B := \frac{\hbar^2}{2J} \qquad (1.7)$$

an. J ist das Trägheitsmoment des Moleküls, $\hbar$ die Plancksche Konstante. Je nachdem, wie groß die Anteile $V_{st}(\underline{\omega})$ und $V_{fl}(\underline{\omega},t)$ im Verhältnis zur Rotationskonstanten B sind, lassen sich vier charakteristische Fälle unterscheiden:

Fluktuierendes Potential V_{fl} / Statisches Potential V_{st}		steigende Temperatur ←	
		stark	schwach
Gittereigenschaft	stark	Sprungdiffusion (J-Diffusion)	Librationen — Rotationstunneln —
	schwach	Rotationsdiffusion	quantenmechanische freie Rotation

Tab. 1 : Systematik für die Einteilchenrotation

Natürlich gibt es kontinuierliche Übergänge zwischen den in Tab.1 mit Stichworten bezeichneten Grenzfällen.

Eine hohe Temperatur T des Kristalls, d.h. $k_B T >> B$, wobei k_B die Boltzmannsche Konstante ist, erzeugt einen starken fluktuierenden Anteil der potentiellen Energie. In diesem Bereich haben sich klassische Modelle zur Untersuchung der Rotationsdynamik als erfolgreich erwiesen. Für eine weitere Unterscheidung kommt es auf den statischen Anteil an, der von der Kristallstruktur sowie

der Art der Wechselwirkung zwischen den Molekülen abhängt.

In einigen van der Waals-Kristallen ist $V_{st} << B$. Die zeitgemittelte potentielle Energie hat in diesem Fall keine ausgeprägten Minima und Maxima, daher existieren keine bevorzugten Orientierungen des betreffenden Moleküls. Eine gute Beschreibung der Bewegung gelingt dann durch Ansatz und Lösung einer Diffusionsgleichung in den Winkelfreiheitsgraden. Das Gegenstück zu dieser kontinuierlichen Diffusion bildet die Sprungdiffusion ("Jump Diffusion"): Symmetrische Moleküle besitzen mehrere äquivalente Gleichgewichtsorientierungen, die durch Minima "gleicher Form" in der Funktion $V_{st} = V_{st}(\underline{\omega})$ ausgezeichnet sind. Im Grenzfall $V_{st} >> V_{fl} >> B$ verweilt ein solches Teilchen verhältnismäßig lange (auf der Zeitskala der Fluktuationen von $V_{fl}(\underline{\omega},t)$) in einem der Minima und springt in unregelmäßigen Zeitabständen aufgrund des von V_{fl} erzeugten Drehmoments in ein anderes Minimum hinüber. Diese Art der Fortbewegung in einer zufälligen Folge von Sprüngen durch alle Gleichgewichtslagen begründet den Namen Sprungdiffusion.

Eine zusammenfassende Darstellung zur Beschreibung einer Einteilchenbewegung durch Diffusionsmodelle stammt von Springer[2].

Die rechte Seite in Tab.1 ist der Anwendungsbereich quantenmechanischer Konzepte. Hier gilt $k_B T << B$, und da B den typischen energetischen Abstand zweier Eigenwerte des Operators der kinetischen Rotationsenergie angibt, besteht die verwendete Näherung in der Vernachlässigung thermisch induzierter Übergänge zwischen den stationären Zuständen des Moleküls. Die verwendeten Hamilton-Operatoren sind zeitunabhängig.

Fällt die statische potentielle Energie kaum ins Gewicht, also $V_{st}(\underline{\omega}) << B$, dann wird als Hamilton-Operator z.B. der eindimensionalen Rotation näherungsweise geschrieben:

$$H = \frac{1}{2J} L^2 \qquad (1.8)$$

L ist der Operator des Moleküldrehimpulses. Die Eigenzustände von H aus (1.8) heißen freie Rotatorzustände, da die potentielle

Energie nicht berücksichtigt wird.

In einer Dimension sollte der vollständige Hamilton-Operator für die stationäre Rotationsbewegung natürlich lauten:

$$(1.9) \qquad H = \frac{1}{2J} L^2 + V(\phi)$$

wo ϕ der Winkeloperator des Moleküls ist. $V(\phi)$ ist der $V_{st}(\underline{\omega})$ entsprechende quantenmechanische Operator in einer Dimension. Falls die Bedingung

$$\max V(\varphi) - \min V(\varphi) >> B$$

erfüllt ist, wird zur Abschätzung der Eigenwerte des Operators H in (1.9) oft das folgende Näherungsverfahren angewandt: Ist die Funktion $V = V(\varphi)$ $2\pi/n$ periodisch, dann kann jedes ihrer n äquivalenten Minima versuchsweise so behandelt werden, als sei es das einzige auf dem gesamten Winkelbereich $[-\pi,\pi]$. So entstehen n Potentialtöpfe, die zu n verschiedenen fiktiven Hamilton-Operatoren ergänzt werden können. Die Eigenvektoren jedes einzelnen davon werden als Librationszustände bezeichnet, und offensichtlich gibt es jeweils n Stück zur selben Librationsenergie. In diesem Sinne entartete Librationzustände hängen über die dieselben Symmetrietransformationen miteinander zusammen, die den Operator H in (1.9) invariant lassen. Die Eigenwerte können als Näherung für die Eigenwerte des exakten Hamilton-Operators in (1.9) verwendet werden, sofern sie deutlich unterhalb der Maxima der potentiellen Energie $V = V(\varphi)$ liegen. Zwar können in einem weiteren Schritt die Librationszustände als Basis für ein Diagonalisierungsverfahren für H in (1.9) eingesetzt werden, doch sind die dabei erzielten Korrekturen z.B. für die n-fach entartete Grundzustandsenergie sehr klein verglichen mit dem typischen Abstand der Librationsenergien. Allerdings wird die Entartung mindestens teilweise aufgehoben, die dabei neu auftretenden Energiedifferenzen heißen Tunnelenergien.

Der Begriff "Rotationstunneln" überdeckt den ganzen Bereich, wo weder die Näherung verschwindenden noch die sehr starken Gitterpotentials mit Aussicht auf Erfolg verwendet werden kann. Die

vorliegende Arbeit wird von dieser Voraussetzung ausgehen. Darüber hinaus wird sie versuchen, die in Tab.1 zwischen den verschiedenen Konzepten eingetragenen Grenzen durchlässig zu machen. Das gesteckte Ziel ist daher die Entwicklung eines Modells, das von sehr kleinen ($V_{fl} << B$) bis zu sehr großen Temperaturen ($V_{fl} >> B$) die Wirklichkeit gut beschreibt. Irgendwelche Annahmen über die Stärke der statischen potentiellen Energie sollen dabei nicht gemacht werden. Sicherlich muß der Ausgangspunkt für dieses Vorgehen auf der Seite der Quantenmechanik liegen, denn mit klassischen Begriffen typische Quanteneffekte wie das Tunneln durch eine Potentialbarriere erklären zu wollen, ist mit Sicherheit ein falscher Ansatz. Dagegen spricht von vornherein nichts gegen eine Erweiterung einer quantenmechanischen Beschreibung in ein Gebiet, wo bereits klassische Rechnungen durchgeführt wurden. Schlimmstenfalls muß sich das geplante Modell den Vorwurf der Ineffektivität gefallen lassen.

Um Erfolg oder Mißerfolg des Modells beurteilen zu können, ist die Aufstellung bestimmter Kriterien notwendig. Diese sollten am besten auf experimentell zugänglichen Größen beruhen, die - da ja die Temperatur als Parameter eine wesentliche Rolle spielen soll - bei variabler Temperatur ein charakteristisches Verhalten zeigen.

Die frühesten Arbeiten zum Rotationstunneln beschäftigen sich mit Kernspinresonanz(NMR)-Experimenten. Von Interesse sind dabei besonders die Breite von Absorptionslinien sowie die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und die Veränderung dieser Größen mit der Temperatur. Ein theoretisches Modell zu diesen Fragen stammt von Haupt[3]. Einen Überblick darüber ergänzt um Überlegungen aus jüngerer Zeit gibt eine Arbeit von Huggins[4].

In den letzten Jahren aufgrund technischer Fortschritte ganz entscheidend in den Vordergrund gerückt ist die inkohärente Neutronenstreuung(INS). Nach Monochromatisierung der einfallenden und Analyse der rückgestreuten Neutronen hinsichtlich ihrer Energien und/oder Impulse liefert diese Untersuchungsmethode Information über die Entwicklung von Molekülzuständen in Zeit und Raum. Während der kohärente Anteil des Neutronen-Streuquerschnitts in

Zusammenhang mit den kollektiven Anregungen im Target steht, gibt der inkohärente Streuquerschnitt unmittelbar Aufschluß Über die Dynamik des Einzelmoleküls. INS ist daher die der Zielrichtung der vorliegenden Arbeit am besten angepaßte experimentelle Methode. Eine Gegenüberstellung von NMR- und INS-Messungen[5] an identischen Kristallen zeigt, in welcher Weise sich die beiden experimentellen Methoden ergänzen können.

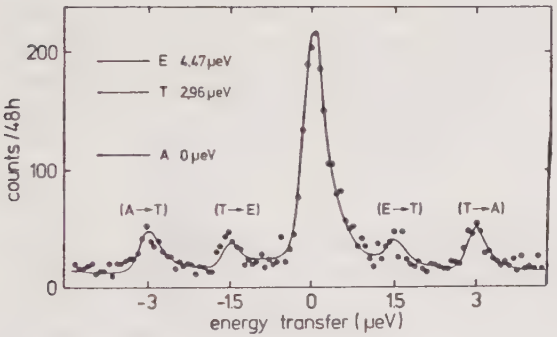


Fig. 2 : Energieverteilung inelastisch rückgestreuter Neutronen[6] an $(NH_4)_2SnCl_6$. Die Kristalltemperatur beträgt 6 K.

Fig.2 zeigt ein typisches INS-Spektrum aufgetragen in der Form Neutronenintensität gegen Energieänderung der Neutronen. Den auftretenden Peaks zugeordnet sind Übergänge zwischen stationären Eigenzuständen eines Hamilton-Operators analog zu dem in (1.9), hier allerdings in drei Dimensionen. Links oben ist das entsprechende Energieniveauschema eingezeichnet. Die eingetragenen Buchstaben A, E und T kennzeichnen das Transformationsverhalten der Zustände unter den Elementen der Symmetriegruppe des zugrundeliegenden Hamilton-Operators. Gezeigt sind hier die energetisch am niedrigsten liegenden Energieeigenwerte, das sogenannte Grundzustandsmultiplett. Dieser Name ist zu verstehen aus dem vorher für den eindimensionalen Fall skizzierten Konstruktionsprinzip für stationäre Zustände. Der Peak um den Energieübertrag $\Delta E = 0$ (der sogenannte quasielastische Peak) wird von Übergängen zwischen miteinander entarteten stationären Zuständen erzeugt. Alle anderen Übergänge in Fig.2 mit $\Delta E \neq 0$ werden oft Tunnelübergänge genannt, die zugehörigen Energien ΔE Tunnelenergien und die durch die Plancksche Konstante $\hbar$ dividierten Tunnelenergien Tunnelfrequenzen.

Neutronenspektren wie das in Fig.2 gezeigte können dazu dienen, aus den gemessenen Energiedifferenzen Rückschlüsse zu ziehen auf den zugehörigen Hamilton-Operator und damit auf die winkelabhängige potentielle Energie eines Moleküls im Kristall. Das hat jedoch alles noch nichts mit der Temperatur zu tun. Fig.3 zeigt je ein INS-Spektrum zu einem und zu drei Rotationsfreiheitsgraden bei variabler Targettemperatur.

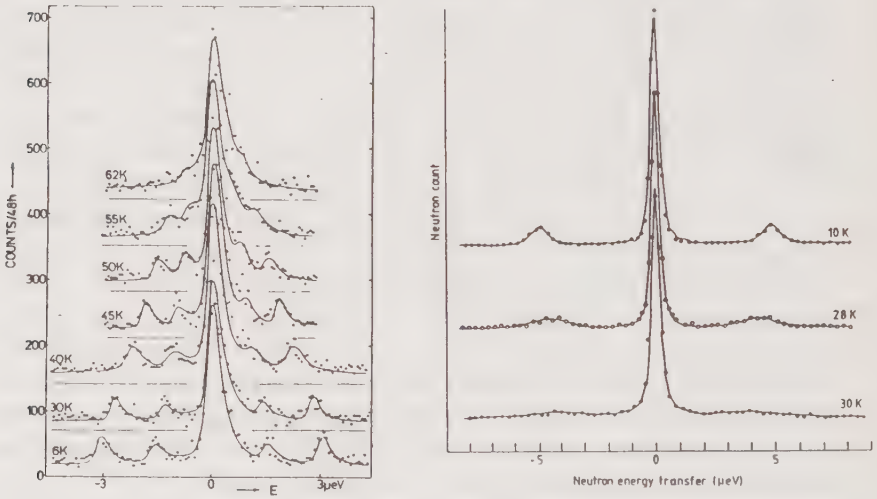


Fig. 3a : Wie Fig.2, allerdings bei mehreren Kristalltemperaturen

Fig. 3b : Inelastisches Neutronen-Spektrum der Streuung an $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ bei drei verschiedenen Temperaturen[7]. Elastischer und quasielastischer Peak bei $^4E = 0$ sind nicht getrennt.

Die in Fig.3 erkennbaren Effekte sind charakteristisch für eine ganze Klasse von Molekülkristallen mit Rotationsanregungen. Bei steigender Temperatur zeigen die Tunnelpeaks des Grundzu-

standsmultipletts folgendes Verhalten:

- Verbreiterung der Linie und Erniedrigung der Maximalintensität
- Verschiebung des Linienschwerpunkts (in den meisten Fällen zu kleineren Energieüberträgen)

In verschiedenen Substanzen können die geschilderten Erscheinungen durchaus unterschiedlich stark ausgeprägt auftreten. Letztlich führen aber beide dazu, daß die Tunnelpeaks verschwinden, und zwar entweder in Untergrund (wenn die Linienverbreiterung überwiegt) oder im zentralen Peak (wenn die Linienverschiebung dominiert). Wird von da ab die Kristalltemperatur noch weiter erhöht, dann erlebt auch der Peak um $\Delta E = 0$ eine spürbare Verbreiterung. An dieser Stelle beginnt der Gültigkeitsbereich klassischer Modelle.

Daß in dieser Arbeit die Kernspinresonanz, abgesehen von einer kurzen Erwähnung, keine weitere Beachtung findet, liegt an der großen Anzahl verfügbarer temperaturabhängiger INS-Messung wie die in Fig.3 sowie an der im Verlauf der Behandlung des später vorgestellten Modells erkannten Möglichkeit, einen inkohärenten Neutronen-Streuquerschnitt unter bestimmten Näherungen explizit zu berechnen. Nachdem ein grundsätzlich neuer theoretischer Zugang gesucht werden soll, wird ein möglichst einfaches System studiert - die eindimensionale Rotation einer Methylgruppe (CH_3) - um die Anzahl der unvermeidlichen Komplikationen niedrig zu halten. Die Erweiterung auf ein deuteriertes Molekül (CD_3) ist problemlos und erfordert lediglich eine veränderte Rotationskonstante B und andere Spinzustände[1].

Im folgenden wird stets von protonierten Methylgruppen die Rede sein. Eine weitere Einschränkung geschieht durch die Wahl des Hamilton-Operators, der das statische Gitterpotential enthält. In Spezialisierung von (1.9) soll er lauten

$$H_0 = \frac{1}{2J} L^2 + V_0 \cos 3\Phi \tag{1.10}$$

Dieser Ansatz berücksichtigt die von der Molekülsymmetrie gefor-

derte Dreizähligkeit der potentiellen Energie $V(\varphi)$ bezüglich der Rotationskoordinate φ in der einfachst möglichen Weise[8].

Fig.11 in Anhang A zeigt die potentielle Energie und die am niedrigsten liegenden Eigenwerte des Operators H_0 im Fall $V_0 = 10$ B. Die zugehörigen stationären Zustände sind gekennzeichnet durch Symbole der Gestalt $|n\,\Gamma>$, wobei $n \in \mathbb{N}_0$ die sogenannte Librationsquantenzahl oder den Bandindex (in Anlehnung an die Notation für Elektronenzustände im periodischen Gitterpotential) angibt, und $\Gamma = A$, E^a oder E^b die Symmetrielabels[9] der Symmetriegruppe C_3 von H_0 sind. Quantitative Ergänzungen zu Fig.11 sowie eine gründlichere Diskussion über die Hintergründe des Ansatzes für H_0 in (1.10) finden sich in Anhang A.

Die theoretische Behandlung der temperaturabhängigen Methlgruppen-Rotationsdynamik begann 1974, als Allen[10] phänomenologische Gleichungen für die Verschiebung der Grundzustands-Tunnellinien in NMR-Experimenten vorschlug. Angeregt von der wachsenden Anzahl gemessener inkohärenter Neutronenspektren wurden seit 1980 eine Reihe von Modellen, die sich um tiefere Einsicht in die zugrundeliegenden mikroskopischen Mechanismen bemühen, entwickelt. Eine ausgezeichnete Zusammenfassung der darin enthaltenen wesentlichen Ideen findet sich bei Huggins[4].

Eine kurze Abgrenzung der bisher vorliegenden Theorien gegeneinander und die Stellung des hier vorgeschlagenen Modells zu ihnen wird den Beginn von Kapitel 2 dieser Arbeit bilden. Daraus ergibt sich die Vorstellung des eigentlichen Modells, wobei der Diskussion der eingegangenen Annahmen und Näherungen ein deutliches Übergewicht eingeräumt wurde gegenüber technischen Einzelheiten. Alle wesentlichen Schritte bei der Aufstellung und Verarbeitung der Bewegungsgleichungen des Systems einschließlich der Vorbereitungen zur Rechnersimulation werden erläutert. Ferner werden die Besonderheiten der Zeitentwicklung, die sich aus der Notwendigkeit der Berücksichtigung von Reibungseffekten ergeben, ausführlich diskutiert.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit den Grundlagen der Neutronenstreuung. Die Standard-Lehrbücher auf diesem Gebiet studieren

alle den Fall der Streuung an einem Target mit zeitunabhängigem Hamilton-Operator und im kanonischen Zustand. Diese Voraussetzung ist für das untersuchte Modell nicht erfüllt. Es erschien daher notwendig, die wesentlichen Gedankengänge von der Aufstellung eines Hamilton-Operators für das Streuproblem bis zur Ermittlung einer Gleichung für den differentiellen Streuquerschnitt neu zu formulieren. Als Spezialfall dieser Rechnungen können die aus den Lehrbüchern vertrauten Beziehungen reproduziert werden. Aus methodischen Gründen sowie im Hinblick auf mögliche Erweiterungen des dynamischen Modells wird zu letzterem zunächst kein direkter Bezug hergestellt. Das Kapitel endet mit der für das folgende wichtigen Trennung des Streuquerschnitts in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil.

Kapitel 4 schließlich dient der Vorstellung und Beurteilung der Ergebnisse. Diese bestehen in der Berechnung wesentlicher Anteile des inkohärenten Neutronen-Streuquerschnitts, wie sie sich aus der Rechnersimulation ergeben. Dazu notwendig ist eine Verknüpfung des Streumodells aus Kapitel 3 mit dem dynamischen Modell aus Kapitel 2. Die Erfahrung aus vielen Diskussionen hat gezeigt, daß gerade dieser letzte Punkt einer besonders sorgfältigen Behandlung bedarf, die hier zu Beginn von Kapitel 4 versucht wird. Weitere zur Erreichung des gesteckten Ziels notwendige Näherungen werden hinsichtlich ihrer Bedeutung abgeschätzt. Mehrere Neutronenspektren bei verschiedenen Temperaturen als Modellparameter werden vorgestellt. Den Abschluß des Kapitels bilden Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen und der sich daraus ergebende kritische Rückblick auf die geleistete Arbeit.

2. DAS MODELL

In diesem Kapitel wird das untersuchte Modell begründet und in Hinblick auf die späteren Anwendungen präzisert. Einige der am Anfang diskutierten Ideen sind bereits vor einigen Jahren von Esser[11] niedergeschrieben worden. Inzwischen hat sich jedoch der damals eingeschlagene Weg in wesentlichen Teilen als nicht gangbar erwiesen, so daß eine Neuformulierung geboten erscheint.

2.1. Modelle zur Temperaturabhängigkeit des Rotationstunnelns in Molekülkristallen

Die theoretische Bearbeitung eines Modells für ein physikalisches System zerfällt im allgemeinen in zwei Teile:

- Aufstellung eines Hamilton-Operators oder einer Hamilton-Funktion und der sich daraus ergebenden Bewegungsgleichungen
- "Lösen" des Problems, z.B. bei wenigen Freiheitsgraden durch Angabe von Phasenraumkurven $\{\underline{q}(t),\underline{p}(t)\}$ bzw. zeitabhängigen Zustandsvektoren $|\Psi(t)\rangle$ oder bei komplexen Systemen durch Berechnung der Erwartungswerte irgendwelcher Observablen usw..

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, wird die vorliegende Arbeit von einer quantenmechanischen Beschreibung ausgehen. Welche Möglichkeiten gibt es also, einen Hamilton-Operator H für einen aus N ($\sim 10^{23}$) einzelnen Molekülen aufgebauten Festkörper zu formulieren?

Am einfachsten ist sicherlich der Ansatz

$$H := \sum_{\ell=1}^{N} H(\ell) \tag{2.1}$$

wobei $H(\ell)$ der zeitunabhängige Hamilton-Operator des ℓ-ten Moleküls ist. Wegen $[H(\ell'),H(\ell)] = 0$ für alle ℓ' und ℓ sind die zeitlichen Dynamiken verschiedener Moleküle völlig unabhängig voneinander. (2.1) ist daher die Grundlage des Einteilchenbildes, über dessen Erfolge die Arbeit von Press[1] umfassend informiert.

Da der Operator H in (2.1) nicht von der Zeit abhängt, können seine Eigenvektoren bestimmt werden. Jene sind aufgrund der Vertauschbarkeit aller Summanden auf der rechten Seite von (2.1) darstellbar als Produkte der Eigenvektoren verschiedener Operatoren $H(\ell)$. Mit der Berechnung stationärer Zustände allein ist zwar noch nicht viel physikalische Einsicht gewonnen, sie können aber als Ausgangspunkt für die Erweiterung des Einteilchenbildes in Richtung auf eine Einbeziehung des Temperaturbegriffs dienen. (2.1) beschreibt einen von der Außenwelt völlig isolierten Kristall. Sehr viel näher an der Wirklichkeit dürfte die Berücksichtigung einer "schwachen" Kopplung an ein Wärmebad der Temperatur T liegen:

(2.2) $\quad H \longmapsto H(\text{Kristall}) + H(\text{Wärmebad})$

Das Wort "schwach" soll hier auf die in (2.2) ausgedrückte Additivität der Energien der Teilsysteme zur zeitlich konstanten Gesamtenergie hinweisen. Für H(Kristall) könnte z.B. der Hamilton-Operator H aus (2.1) eingesetzt werden. Der Begriff "Wärmebad" setzt die Gültigkeit der Beziehung

$$\langle H(\text{Wärmebad})\rangle \;>>\; \langle H(\text{Kristall})\rangle$$

für die Erwartungswerte der Energien der Teilsysteme in typischen Zuständen des Gesamtsystems voraus. Der Ansatz eines mikrokanonischen Zustands für das Gesamtsystem führt nach Zustandsreduktion auf einen kanonischen Zustand ϱ

(2.3) $\quad \varrho = \frac{1}{Z}\, e^{-\beta H(\text{Kristall})}$

für den Kristall. $Z := \mathrm{Tr}\, \exp(-\beta H(\text{Kristall}))$ ist die Zustandssumme, und $\beta := 1/k_B T$, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist. Wird für H(Kristall) das Einteilchenbild gemäß (2.1) verwendet, dann ist

(2.4) $\quad \varrho = \prod_{\ell=1}^{N} \varrho(\ell) \qquad$ mit $\qquad \varrho(\ell) := \frac{1}{Z(\ell)}\, e^{-\beta H(\ell)}$

$$Z(\ell) := \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H(\ell)}$$

Die Berechnung des Neutronen-Streuquerschnitts für ein durch den kanonischen Zustand (2.3) beschriebenes Target ist das Standardbeispiel in allen Lehrbüchern. Für das Energiespektrum $\sigma = \sigma(E')$ der rückgestreuten Neutronen ergibt sich stets

$$\sigma(E') = \sum_n A_n \delta(E' - E_n) \qquad (2.5)$$

wobei jede Energie E_n eine Differenz zweier Eigenwerte von H(Kristall) aus (2.2) darstellt. Eine Variation der Temperatur T in (2.3) beeinflußt die Peakhöhen A_n, ohne an der qualitativen Struktur des Spektrums (2.5) etwas zu ändern.

Für Rechnungen an Festkörpern mit molekularen Rotationsfreiheitsgraden wurde der kanonische Zustand (2.4) bereits mehrmals herangezogen. Dabei fand das durch (2.1) definierte Einteilchenbild mit strukturell identischen (d.h. nur durch den Teilchenindex ℓ unterschiedenen) Summanden $H(\ell)$, von denen jeder die Rotationsbewegung eines Einzelmoleküls beschreibt (z.B. (1.10)), Verwendung[12-15]. Gemäß (2.5) entsteht dann ein Neutronen-Energiespektrum, das sich durch nichts von dem Fall der Streuung an einem einzigen Molekül unterscheidet. Linienverschiebungen und -verbreiterungen in Abhängigkeit der Temperatur, wie sie z.B. in Fig.3 gezeigt werden, können auf diese Weise nicht reproduziert werden.

Trotz dieser grundsätzlichen Einwände formulierte Clough[16] ein Modell, um auf der Grundlage des Einteilchenbildes wenigstens Linienverschiebungen zu berechnen. Seine Überlegungen stellen einen Versuch dar, die von Allen[10] angegebenen phänomenologischen Gleichungen auf eine sichere physikalische Grundlage zu stellen. Ausgangspunkt ist die Beschreibung des CH_3-Moleküls durch eine Linearkombination stationärer Zustände mit temperaturabhängigen Koeffizienten. Damit lassen sich Erwartungswerte von Einteilchenenergien als Funktion der Temperatur ausdrücken. Eine direkte Vernüpfung mit der Neutronen-Streutheorie findet jedoch nicht statt. Cloughs Konzept erscheint vom Standpunkt der Statistischen Physik aus eher unbefriedigend, Huggins[4] hat eine ausführliche Kritik erarbeitet.

Die im weiteren vorgestellten Erweiterungen des Einteilchenbildes gehen von folgender Überlegung aus:

Umfaßt H(Kristall) in (2.2) und (2.3) sehr viele ($\sim 10^{23}$) und außerdem verschiedenartige Freiheitsgrade des Festkörpers, dann dürften seine Eigenwerte, deren Differenzen E_n in (2.5) einzusetzen sind, so dicht liegen, daß jedes Meßinstrument endlicher Auflösung stets eine Vielzahl der im Prinzip unendlich schmalen Spektrallinien aus (2.5) registriert. Auf diese Weise können die interessierenden Effekte als Umverteilung der Intensitäten A_n in Abhängigkeit der Temperatur verstanden werden.

Leichter durchführbar jedoch als das Auffinden einer großen Anzahl verschiedener und voneinander unabhängiger Gitterfreiheitsgrade ist der Verzicht auf die Vernachlässigbarkeit der Kopplung zwischen dem Einzelmolekül und seinem Wärmebad. Dies bedeutet, daß die Hamilton-Operatoren $H(\ell)$ in (2.1) die Struktur haben

(2.6) $\quad H(\ell) = H_1(\ell\text{-tes Molekül}) + H_2(\text{Wärmebad}) + H_{12}(\text{Kopplung})$

Die Konsequenzen einer solchen Behandlung sind

- Wegen $[H_1,H_{12}] \neq 0 \neq [H_2,H_{12}]$ ist (2.4) nicht mehr zutreffend. Vielmehr muß ein genäherter Molekülzustand über eine Zustandsreduktion (Abspuren über die Freiheitsgrade des Wärmebads) aus einem vorgegebenen Zustand des Gesamtsystems ermittelt werden.
- Damit eine solche Zustandsreduktion überhaupt durchgeführt werden kann, und weil für H_{12} ein Ansatz gemacht werden muß, ist eine Stellungnahme zur inneren Struktur des Wärmebades erforderlich. Entsprechend den vorangegangenen Bemerkungen ist es am nächstliegenden, andere Freiheitsgrade im Festkörper diese Rolle spielen zu lassen.

Die ersten veröffentlichen Rechnungen auf dieser Grundlage stammen von Hüller[8]. Er studiert die eindimensionale Rotation eines CH_3-Moleküls in Kontakt mit seiner Umgebung, die zunächst nur aus einem einzigen linearen harmonischen Oszillator, später dann aus vielen Oszillatoren besteht. Die Kopplungsterme verknüpfen immer zwei Oszillatoren bzw. einen Oszillator und das CH_3-Molekül miteinander und sind für kleine Auslenkungen linear in beiden Orts-

koordinaten angenommen. Die drei Minima der potentiellen Energie im Rotatorwinkel werden in harmonischer Näherung behandelt. Entsprechende in jeweils einer der drei Potentialmulden konzentrierte Zustände liefern eine Matrixdarstellung des exakten Hamilton-Operators, aus der unmittelbar die gesuchte Tunnelaufspaltung abgelesen werden kann. Das interessierende Matrixelement ist zwischen solchen Zuständen zu bilden, die mit dem Begriff der Temperatur verknüpft werden können. Letzteres gelingt nach Verwendung des Debyeschen Ansatzes für die Phononen-Zustandsdichte durch Gleichsetzen des errechneten Erwartungswertes $\langle n(\underline{k})\rangle$ für die Phononen-Besetzungszahl n zum Wellenvektor $\underline{k}$ mit dem von der Bose-Einstein-Verteilungsfunktion bei der Temperatur T geforderten Wert. Die auf diese Weise errechnete temperaturabhängige Tunnelenergie ist in guter Übereinstimmung mit an $(NH_4)_2SnCl_6$ gemessenen[6] experimentellen Daten (siehe Fig.3a). Dagegen kann das Modell keine Linienverbreiterung im Neutronenspektrum erklären.

Später griff Hewson[17] das Hüllersche Modell auf, behandelte es jedoch mit anderen Methoden. Auch er betrachtet eine Methylgruppe in Wechselwirkung mit vielen ($\sim 10^{23}$) Phononenmoden. Die entsprechenden Kopplungsterme im stationären Hamilton-Operator sind linear in der jeweiligen Oszillatorkoordinate und von dreizähliger Symmetrie bezüglich des CH_3-Rotatorwinkels. Der erste Teil von Hewsons Arbeit beschäftigt sich mit einer störungstheoretischen Berechnung von Energieeigenwerten, ebenso wie bei Hüller wird die Temperatur über eine Verknüpfung mit Phononen-Besetzungszahlen ins Spiel gebracht. Völlig neu dagegen sind die daran anschließenden Überlegungen zur Verbreiterung von Spektrallinien. Hewson versucht, die interessierende Linienform über den Zerfall zeitlicher Korrelationsfunktionen geeigneter Operatoren zu erfassen. In der Tat gelingt es ihm, temperaturabhängige Linienverschiebungen und -verbreiterungen zu errechnen. Zu den technischen Einzelheiten sei auf die entsprechenden Veröffentlichungen[17] verwiesen, zudem enthält Huggins' Arbeit[4] eine Zusammenfassung der wichtigsten Ideen und Näherungen.

Der erste Versuch, über das Einteilchenbild hinauszugehen, wurde von Punkkinen[18] unternommen. Sein Hamilton-Operator enthält Kop-

plungsterme zwischen je zwei Methylgruppen, die für kleine Winkelauslenkungen linear in beiden Argumenten sind. Punkkinens formales Vorgehen ist im übrigen erstaunlich ähnlich dem von Hüller[8]. Letztlich führt er die gesuchte temperaturabhängige Linienverschiebung im Neutronenspektrum auf die Berechnung bestimmter quantenmechanischer Erwartungswerte zurück. Ebenso wie bei Hüller und Hewson findet die Temperatur Eingang in das Modell durch Anwendung der Bose-Einstein-Verteilungsfunktion auf die errechneten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in den Eigenzuständen der in harmonischer Näherung behandelten Einteilchen-Hamilton-Operatoren. Damit bestimmt Punkkinen schließlich Verschiebungen von Spektrallinien, die sich in ihrer Temperaturabhängigkeit mit Allens[10] Gleichungen vergleichen lassen. Betreffend Linienverbreiterungen werden keine Überlegungen angestellt.

In Anbetracht einiger Unklarheiten[4] in Punkkinens Rechnungen wurden in jüngster Zeit verstärkt Bemühungen um das Verständnis der Bewegung von wenigstens zwei gekoppelten Methylgruppen unternommen. Der zugrundeliegende Hamilton-Operator ist dabei stets

$$(2.8) \qquad H(1,2) = \frac{1}{2J}\,(L^2(1) + L^2(2)) + W \cos 3(\phi(1) - \phi(2)) + V\,(\cos 3\,\phi(1) + \cos 3\,\phi(2))$$

$L(\ell)$ und $\phi(\ell)$ sind der Drehimpuls- und der Winkeloperator des ℓ-ten Moleküls. Es existieren Hinweise[19] darauf, daß der Operator H(1,2) aus (2.8) die Dynamik von Methylgruppen in Lithium-Acetat gut beschreibt. Häusler[20] gelang die numerische Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren von H(1,2) für weitgehend beliebige Werte von V und W. Eine Ankopplung an andere Freiheitsgrade zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur wurde jedoch noch nicht versucht. Darum bemüht sich Huggins[21] durch eine Erweiterung von Hewsons Überlegungen[17] in Richtung auf ein Vielteilchen-Modell.
Damit ist die Aufzählung bisheriger Ansätze zur Klärung der Temperaturabhängigkeit des Rotationstunnelns abgeschlossen. Die folgenden Abschnitte werden zeigen, an welcher Stelle sich das in der vorliegenden Arbeit behandelte Modell einreihen läßt.

2.2. Kopplung an Gitterfreiheitsgrade

Das dieser Arbeit zugrundeliegende Modell geht aus von der in (2.6) angegebenen Struktur.

Im Prinzip wird zunächst der Ansatz von Hüller[8] und Hewson[17] noch einmal aufgegriffen: Betrachtet wird eine auf eine Rotationsebene eingeschränkte Methylgruppe in Wechselwirkung mit einer Anzahl anderer Freiheitsgrade des Festkörpers. Wenn φ die Winkelauslenkung des CH_3-Moleküls bezeichnet und $\underline{q} := (q_1, q_2, \ldots, q_N)$ den Satz der Gitterfreiheitsgrade, dann sollte zunächst ein vernünftiger Ansatz für die potentielle Energie $W = W(\varphi, \underline{q})$ gemacht werden. Wie Hüller[8] argumentativ und Anhang A dieser Arbeit analytisch zeigt, besteht eine notwendige Forderung an die Funktion $W(\varphi, \underline{q})$ in der Dreizähligkeit bezüglich des Drehwinkels φ:

$$W(\varphi + \tfrac{2\pi}{3}, \underline{q}) = W(\varphi, \underline{q}) \quad \text{für alle } \varphi \text{ und } \underline{q}$$

Die Fourier-Reihe von W in φ hat daher die Gestalt

$$W(\varphi, \underline{q}) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(A_\nu(\underline{q}) \cos 3\nu\varphi + B_\nu(\underline{q}) \sin 3\nu\varphi \right) \tag{2.9}$$

mit geeignet zu bestimmenden Koeffizienten $A_\nu(\underline{q})$ und $B_\nu(\underline{q})$. Zur Vereinfachung wird die Summe in (2.9) auf die Terme mit $\nu = 0$ und $\nu = 1$ beschränkt:

$$W(\varphi, \underline{q}) \longmapsto A_0(\underline{q}) + A_1(\underline{q}) \cos 3\varphi + B_1(\underline{q}) \sin 3\varphi \tag{2.10}$$

(2.10) soll nun nicht etwa - wie es Hüller[8] und Hewson[17] tun - als Ansatz für die potentielle Energie innerhalb eines Hamilton-Operators verwendet werden, der dann anschließend diagonalisiert oder störungstheoretisch behandelt wird. Stattdessen soll nur gezeigt werden, wie sich die durch $\underline{q}$ beschriebenen Gitterauslenkungen auf das von der Methylgruppe verspürte Potential qualitativ auswirken. Für die Methylgruppe selbst ist der Summand $A_0(\underline{q})$ in (2.10) nur eine physikalisch unwesentliche additive Konstante, die keine Kopplung beschreibt und problemlos weggelassen werden darf. Deshalb wird nun gesetzt

(2.11) $W(\varphi,\underline{q}) \longrightarrow A_1(\underline{q}) \cos 3\varphi + B_1(\underline{q}) \sin 3\varphi$

Dies läßt sich auch schreiben als

(2.12) $W(\varphi,\underline{q}) = C(\underline{q}) \cos (3\varphi - \alpha(\underline{q}))$ mit

$$C^2(\underline{q}) := A_1^2(\underline{q}) + B_1^2(\underline{q})$$

$$\tan \alpha(\underline{q}) := B_1(\underline{q}) / A_1(\underline{q})$$

Die Gitterauslenkungen $\underline{q} = \underline{q}(t)$ sind natürlich Funktionen der Zeit, deshalb kann nach den Substitutionen

$$C(\underline{q}(t)) \longrightarrow C(t), \quad \alpha(\underline{q}(t)) \longrightarrow \alpha(t), \quad W(\varphi,\underline{q}(t)) \longrightarrow V(\varphi,t)$$

(2.12) umgeschrieben werden zu

(2.13) $V(\varphi,t) = C(t) \cos (3\varphi - \alpha(t))$

C(t) alleine beschreibt offensichtlich Fluktuationen der Potentialamplitude, also ein synchrones Erhöhen und Erniedrigen der drei Potentialbarrieren. Dagegen läßt $\alpha(t)$ alleine die potentielle Energie formstabil, verschiebt sie jedoch seitlich um den zeitabhängigen Winkel α.

Die vorliegende Arbeit untersucht ausschließlich den Einfluß der durch $\alpha = \alpha(t)$ vermittelten "Schüttelbewegung" auf die Dynamik der Methylgruppe. Da der Faktor $C = C(t)$ in (2.13) zumindest nicht ohne weitere Diskussion ignoriert werden darf, wurde das studierte Modell von vornherein auch auf eine Einbeziehung der Potentialhöhen-Fluktuationen angelegt. Eine Erweiterung der Untersuchungen in dieser Richtung sollte keine Schwierigkeiten bereiten.

2.3. Das Problem der Reibung in einer quantenmechanischen Beschreibung

Nach den Bemerkungen im vorangehenden Abschnitt soll die Dynamik einer Methylgruppe unter dem Einfluß des folgenden Hamilton-Operators untersucht werden:

$$(2.14) \qquad H(t) := \frac{1}{2J} L^2 + V_0 \cos(3\phi - \alpha(t))$$

Dieser Ansatz ensteht aus (2.13) durch Ersetzen der klassischen Variablen φ durch den entsprechenden Winkeloperator ϕ, durch Setzen von $C(t) = V_0 = \text{const.}$ und Addition des Operators $L^2/2J$ für die kinetische Rotationsenergie, worin L den Drehimpuls-Operator und J das Trägheitsmoment des CH_3-Moleküls darstellt.

$\alpha(t) = \text{const.}$ für alle t beschreibt den Fall, daß alle Gitterfreiheitsgrade "einfrieren", also eine Kristalltemperatur $T = 0$, wenn der Einfluß der Nullpunktsschwingungen der Gitteratome unterdrückt wird. Ohne Verlust an Allgemeinheit darf dann $\alpha = 0$ gesetzt werden. Der Hamilton-Operator in (2.14) ist dann stationär und entspricht H_0 in (1.10). Zur Berechnung seiner Eigenvektoren sei auf Anhang A verwiesen, wo auch weitergehende Fragen, z.B. nach der physikalischen Bedeutung des Operators ϕ sowie nach der Berücksichtigung des Pauli-Prinzips (schließlich soll die Bewegung eines 3 Teilchen-Systems aus Fermionen studiert werden) zur Sprache kommen. Mit Hilfe der Eigenvektoren von H_0 sowie der Modellansätze (2.1)-(2.5) lassen sich Neutronen-Spektren berechnen, die für hinreichend niedrige Targettemperaturen aus der Lage der Intensitätsmaxima eine Anpassung des Parameters V_0 in (2.14) bzw. (1.10) erlauben. Entsprechendes gilt für kompliziertere Ansätze der potentiellen Energie[5].

Weder Linienverschiebungen noch -verbreiterungen können jedoch auf diese Weise reproduziert werden. Die mit dem vorliegenden Modell verknüpfte Hoffnung besteht darin, daß der explizit zeitabhängige Hamilton-Operator H(t) in (2.14) die Übereinstimmung von Meßergebnissen bei $T > 0$ und Rechnungen verbessert. Anstelle der Ermittlung stationärer Zustände ist dann die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

(2.15) $$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H(t)\ |\Psi(t)\rangle$$

oder gleichwertig dazu die Liouville-von Neumann-Gleichung

(2.16) $$i\hbar \frac{d}{dt} \varrho(t) = [H(t), \varrho(t)]$$

für zeitabhängige Zustandsvektoren $|\Psi(t)\rangle$ bzw. Dichteoperatoren $\varrho(t)$ bei gegebenen Anfangswerten $|\Psi(0)\rangle$ bzw. $\varrho(0)$ zu lösen. Eine Möglichkeit, dies - wenigstens formal - zu erreichen, ist die Angabe eines analytischen oder numerischen Ausdrucks für den H(t) zugeordneten Zeitentwicklungs-Operator. Davon wird später Gebrauch gemacht. Zunächst soll jedoch die Diskussion des Hamilton-Operators (2.14) fortgesetzt werden.

Welche Kriterien gibt es für die Wahl einer geeigneten Funktion $\alpha = \alpha(t)$ in (2.14)? Der aktuelle Wert von α entsteht jeweils aus den augenblicklichen Lagen der Nachbaratome der CH_3-Gruppe. Dieser Zusammenhang erinnert an die Brownsche Bewegung: Ein einzelnes Teilchen wird in ein Wärmebad eingebracht und spürt dort aufgrund der Wechselwirkung mit den Badteilchen eine stark fluktuierende Kraft, die es auf eine irreguläre Bahn im Phasenraum zwingt. Die theoretische Behandlung eines solchen Problems beginnt mit dem Ansatz einer zufälligen (im Gegensatz zu sicheren) Funktion in der Zeit für die auf das Brownsche Teilchen wirkende Kraft. Diese sowie Ort und Impuls des Teilchens über der Zeit werden üblicherweise als stochastische Prozesse bezeichnet.

Zwar existieren mehrere ausgezeichnete Übersichtsartikel zu dem angesprochen Thema (siehe z.B. Kubo et al.[22] und dort angegebene Literaturhinweise), jedoch handelt es sich fast ausschließlich um Diskussionen im Rahmen der klassischen Physik. Eines der wesentlichen Ergebnisse daraus mahnt jedoch auch für eine quantenmechanische Behandlung zur Vorsicht:

Eine stochastische Kraft in den Bewegungsgleichungen muß stets begleitet werden von einem Reibungsterm, damit der Erwartungswert der Energie des Systems für alle Zeiten endlich bleibt. Dies wird deutlich mittels der folgenden kurzen Rechnung. Sei v = v(t) die

Geschwindigkeit eines Brownschen Teilchens und R = R(t) die einwirkende stochastische Kraft mit verschwindendem Mittelwert $\langle R(t)\rangle = 0$ und unendlich schnell abfallender Korrelationsfunktion $\langle R(t')R(t)\rangle = R_0\,\delta(t-t')$ wobei $R_0 > 0$. Die Newtonsche Bewegungsgleichung schreibt sich als

$$\frac{d}{dt}\,v(t) = R(t) \tag{2.17}$$

Der Erwartungswert der kinetischen Energie ist proportional zu $\langle v^2(t)\rangle$, und letzteres ergibt sich durch Integration der Bewegungsgleichung

$$v(t) = v(0) + \int_0^t dt'\, R(t')$$

unmittelbar zu

$$\langle v^2(t)\rangle = v^2(0) + R_0\, t$$

Auf diese Art wird also ein System beschrieben, in das die stochastische Kraft ständig Energie "hineinpumpt". Ob die durch H(t) in (2.14) beschriebene Bewegung eines Quantenrotators einem ähnlichen Schicksal unterliegt, läßt sich wegen der Kompliziertheit der entstehenden Ausdrücke nicht eindeutig nachweisen, aber auch nicht widerlegen. Jedenfalls muß mit einem derartigen Effekt gerechnet werden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß auch schon regulär zeitabhängige Hamilton-Operatoren für ein Anwachsen der Energie über alle Grenzen sorgen können. Analytische und numerische Rechnungen zum periodisch angestoßenen quantenmechanischen Pendel[23,24] sind ein Beispiel hierfür.

Die klassische Theorie entledigt sich des Problems durch Einfügen eines geschwindigkeitsabhängigen Reibungstermes in (2.17). Die so entstandene Bewegungsgleichung heißt dann Langevin-Gleichung[22] und findet vielfache und erfolgreiche Anwendung beim Studium der Rotationsbewegung in Festkörpern mit klassischen Methoden[25].

In analoger Weise wurden Versuche unternommen, Hamilton-Operato-

ren zu konstruieren, die Reibungseffekte mit einschließen. Eine Arbeit von Hasse[26] gibt einen Überblick zum Stand der Bemühungen. Zwei Möglichkeiten werden diskutiert:

(i) Konstruktion eines explizit zeitabhängigen Hamilton-Operators ("Kanai-Hamiltonian"): Untersuchungen mit diesem Ansatz zum quantenmechanischen Tunneln eines Teilchens durch eine Potentialbarriere liegen vor[27]. Vor einigen Jahren konnte jedoch Ray[28] zeigen, daß der zugrundeliegende Hamilton-Operator aus fehlerhaften Überlegungen stammt.

(ii) Verwendung eines nichtlinearen Hamilton-Operators ("Schrödinger-Langevin-Theorie"): Auch hierzu existiert eine Arbeit, die dem hier gestellten Problem nahe kommt[29]. Tatsächlich wird das im folgenden weiter auszuarbeitende Modell letztendlich auf eine derartige Behandlung hinauslaufen (vgl. Abschnitt 2.7.). Die erwähnte Veröffentlichung diskutiert allerdings die Bewegung auf einer Geraden. Da die aus der klassischen Physik vertrauten Parallelen zwischen linearer eindimensionaler und Kreisbewegung für die Quantenmechanik nicht übernommen werden dürfen[30], erschien ein unabhängiges Vorgehen dennoch ratsam.

Offensichtlich ist es wesentlich einfacher, ein klassisches Teilchen unter dem Einfluß von Reibung zu beschreiben als einen quantenmechanischen Zustand. Der für das Modell gewählte Ausweg trägt dieser Tatsache Rechnung: Wenn die Funktion $\alpha = \alpha(t)$ in (2.14) keinen beliebigen stochastischen Prozeß darstellt sondern die Koordinate eines klassischen Teilchens, das seinerseits Reibungseffekten unterliegt, und wenn ferner dafür gesorgt ist, daß der Quantenzustand des Moleküls auf die Bewegung des klassischen Teilchens rückwirken kann, dann ist das Problem des geeigneten Einbringens eines Reibungsterms gelöst.

Natürlich muß das künstlich eingeführte klassische Teilchen ein Rotator sein, da α die Dimension eines Winkels hat. Fig.4 zeigt eine schematische Darstellung des nun vollständigen Modells und begründet gleichzeitig anschaulich den Begriff "Käfig" für den klassischen Rotator, der im folgenden oft Verwendung finden wird.

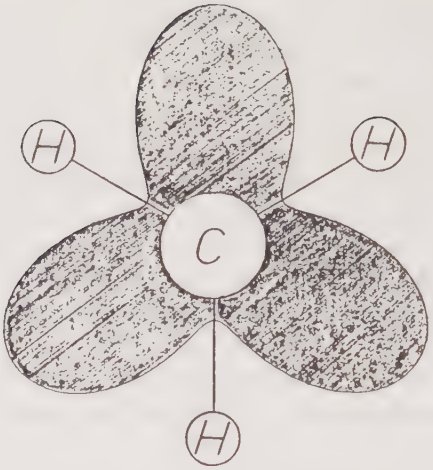


Fig. 4 : Veranschaulichung des Modells: Das klassische Teilchen ist schattiert gezeichnet. Die gemeinsame Drehachse der beiden hier in symmetrischer Lage zueinander gezeichneten Rotatoren steht senkrecht zur Zeichenebene und durchstößt das zentrale Kohlenstoffatom.

2.4. Bewegungsgleichungen

Aus Fig.4 folgt sofort ein Ansatz für den Operator der Wechselwirkungsenergie des Gesamtsystems

(2.18) $$V(\phi,\alpha) = V_0 \cos 3(\phi - \alpha)$$

Die klassische Variable α in (2.18) ist die Winkelkoordinate des Käfigs. Gegenüber (2.14) wurde hier α durch 3α ersetzt, um die aus Fig.4 ablesbare Dreizähligkeit der potentiellen Energie in beiden Teilchenwinkeln zu berücksichtigen:

(2.19) $$V(\phi,\alpha) = V(\phi + \frac{2\pi}{3},\alpha) = V(\phi,\alpha + \frac{2\pi}{3})$$

Der Zustand der Methylgruppe soll durch einen Vektor $|\Psi(t)\rangle$

beschrieben werden, da die numerische Behandlung der Bewegungsgleichung (2.15) gegenüber (2.16) wesentlich weniger Aufwand erfordert. Die Schrödinger-Gleichung für den Molekülzustand lautet

$$(2.20) \qquad i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \left(\frac{1}{2J} L^2 + V_0 \cos 3(\phi - \alpha(t))\right) |\Psi(t)\rangle$$

Als Bewegungsgleichung für den Käfig bietet sich entsprechend den Diskussionen im vorherigen Abschnitt eine Langevin-Gleichung an:

$$(2.21) \qquad \begin{aligned} J_0 \frac{d^2}{dt^2} \alpha(t) = R(t) &- J_0 \gamma \frac{d}{dt} \alpha(t) \\ &- V_0 \frac{\partial}{\partial \alpha} \langle \Psi(t) | \cos 3(\phi - \alpha(t)) | \Psi(t) \rangle \end{aligned}$$

J_0 ist das Trägheitsmoment des klassischen Rotators. Der zweite Summand auf der rechten Seite von (2.21) stellt den Reibungsterm dar. Das Reibungs-Drehmoment wird hier als proportional zum augenblicklichen Drehimpuls $J_0\, d\alpha/dt$ angesetzt, der Proportionalitätsfaktor γ heißt Reibungskonstante.

Das vom Käfig aufgrund seiner Wechselwirkung mit dem Quantenrotator verspürte Drehmoment, ausgedrückt als negative Ableitung des Erwartungswerts der potentiellen Energie nach dem Käfigwinkel, steht im dritten Summanden.

Der erste Summand R(t) ist eine stochastische Funktion, die den Einfluß der Temperaturbewegung der Umgebungsmoleküle widerspiegelt. Der klassische Rotator wird also wie ein Brownsches Teilchen in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T behandelt, so daß die entsprechenden Voraussetzung auch in das hier studierte Modell eingehen müssen: Das stochastische Drehmoment R(t)

(i) zeichnet keine Drehrichtung aus:

$$(2.22) \qquad \langle R(t) \rangle = 0$$

(ii) ist nicht korreliert mit den Winkeln oder Winkelgeschwindigkeiten des Rotators zu früheren Zeitpunkten:

(2.23) $$\langle \alpha(t')R(t)\rangle = \langle \frac{d}{dt'} \alpha(t')R(t)\rangle = 0 \qquad \text{für } t' \leq t$$

(iii) ändert sich auf einer sehr viel schnelleren Zeitskala als alle anderen dynamischen Variablen des Problems, folglich bedeutet es keine weitere Näherung, seine Korrelationszeit als unendlich kurz anzunehmen:

(2.24) $$\langle R(t')R(t)\rangle =: G\, \delta(t'-t)$$

Die spitzen Klammern in (2.22)-(2.24) bezeichnen einen Ensemble- oder Zeitmittelwert.

Die Forderung nach der Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes

(2.25) $$J_0 \langle (\frac{d}{dt} \alpha(t))^2\rangle = k_B T$$

führt auf die als Fluktuations-Dissipations-Theorem bekannte Beziehung[22]

(2.26) $$G = 2 J_0 \gamma k_B T$$

Damit ist die Temperatur über ihre Verknüpfung mit der Reibungskonstanten und der Amplitude des stochastischen Drehmoments in das Modell eingebracht. (2.21) kann nun mit Hilfe von (2.26) umgeschrieben werden zu

(2.27) $$J_0 \frac{d^2}{dt^2} \alpha(t) = (2 J_0 \gamma k_B T)^{1/2} f(t) - J_0 \gamma \frac{d}{dt} \alpha(t) - 3 V_0 \langle \Psi(t)| \sin 3(\phi - \alpha(t)) |\Psi(t)\rangle$$

mit der Bedingung $\langle f(t')f(t)\rangle = \delta(t'-t)$.

Notwendige Voraussetzung dafür, einen der zwei Modell-Rotatoren über eine klassische Bewegungsgleichung wie (2.27) behandeln zu dürfen, ist die Gültigkeit der Relation $J_0 >> J$ für die beiden Trägheitsmomente. Für die entsprechenden Rotationskonstanten $B := \hbar^2/2\, J$ und $B_0 := \hbar^2/2\, J_0$, die den typischen Abstand zweier Energieeigenwerte bei freier, ungekoppelter Bewegung angeben, gilt dann $B >> B_0$.

Mit (2.20) und (2.27) wurde eine "halbquantisierte" Rechnung zur Dynamik des Modellsystems begonnen. Wie Überlegungen von Koppe[31] zeigen, bestehen grundsätzlich keine formalen Einwände gegen ein solches Vorgehen. Jedoch sollten Versuche unterlassen werden, die Quantenmechanik zu "widerlegen", z.B. durch Ausnutzung des klassischen Teils für eine Bestimmung konjugierter quantenmechanischer Observabler mit geringeren Fehlergrenzen als die zugehörige Unschärferelation erlaubt.

2.5. Diskretisierung der Zeitentwicklung

Nach Einführung des Drehimpulses $\ell := J_0 \, d\alpha/dt$ des klassischen Rotators kann (2.27) in zwei Differentialgleichungen 1. Ordnung aufgespalten werden. Der Satz der zu lösenden Bewegungsgleichungen lautet damit

(2.28) $$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \left(\frac{1}{2J} L^2 + V_0 \cos 3(\phi - \alpha(t))\right) |\psi(t)\rangle$$

(2.29) $$J_0 \frac{d}{dt} \alpha(t) = \ell(t)$$

(2.30) $$\frac{d}{dt} \ell(t) = (2 J_0 \gamma k_B T)^{1/2} f(t) - \gamma \ell(t) - 3 V_0 \langle\psi(t)| \sin 3(\phi - \alpha(t)) |\psi(t)\rangle$$

Der nächste Schritt könnte nun darin bestehen, die Zeit t als unabhängige Variable künstlich zu diskretisieren und das Differentialgleichungssystem (2.28)-(2.30) zum Zweck einer numerischen Integration in ein Differenzengleichungssystem zu verwandeln. Bei der nachfolgenden Iteration auf einem Rechner müßte dann ein Zufallszahlen-Generator die benötigten Werte der stochastischen Funktion f(t) in (2.30) liefern.

Der dynamische Zustand des Gesamtsystems wird durch den Satz der Variablen $\{|\psi(t)\rangle, \ell(t), \alpha(t)\}$ festgelegt. Der Vektor $|\psi(t)\rangle$ muß dabei durch seine Amplituden bezüglich einer Basis im Hilbertraum des CH_3-Moleküls dargestellt werden. Der Hamilton-Opera-

tor auf der rechten Seite von (2.28) ist gleich dem um einen Winkel $\alpha(t)$ verdrehten stationären Hamilton-Operator H_0 aus (1.10). Da der Drehimpuls-Operator L Erzeuger von Drehungen ist, sollte sich der Zeitentwicklungs-Operator für den Vektor $|\psi(t)\rangle$ in irgendeiner Weise durch H_0 und L ausdrücken lassen. Als Basis im Zustandsraum für das Molekül bieten sich daher sowohl die Eigenvektoren $|n\Gamma\rangle$ von H_0 aus (1.10)

$$H_0 \, |n\Gamma\rangle = E_{n\Gamma} \, |n\Gamma\rangle \tag{2.31}$$

(zur Notation siehe Anhang A) als auch die Eigenvektoren $|m\rangle$ des Drehimpulsoperators L

$$L \, |m\rangle = m \hbar \, |m\rangle, \qquad m \in \mathbb{Z} \tag{2.32}$$

an. Auf den ersten Blick scheint keine der beiden Basen irgendwelche Vorteile gegenüber der anderen zu besitzen. Ein ständiges Umrechnen zwischen ihnen bei jedem Zeitschritt der numerischen Integration dürfte einen erheblichen Aufwand erfordern, selbst wenn die Rechnung näherungsweise nur eine verhältnismäßig niedrige Anzahl von Basisvektoren berücksichtigt.

Die im folgenden zu diskutierende Vereinfachung beinhaltet, wie sich im weiteren zeigen wird, eine Entscheidung zugunsten der Drehimpuls-Basis. (2.28)-(2.30) werden ersetzt durch das Gleichungssystem

$$i \hbar \frac{d}{dt} \, |\psi(t)\rangle = \tag{2.33}$$

$$= \left(\frac{1}{2J} L^2 + V_0 \tau \cos 3(\phi - \alpha(t)) \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta(t - k\tau) \right) |\psi(t)\rangle$$

$$J_0 \frac{d}{dt} \alpha(t) = \ell(t) \tag{2.34}$$

$$\frac{d}{dt} \ell(t) = Q \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \varrho_k \, \delta(t - k\tau) - \gamma \, \ell(t) \tag{2.35}$$

$$- 3 V_0 \tau \, \langle \psi(t) | \sin 3(\phi - \alpha(t)) \, |\psi(t)\rangle \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta(t - k\tau)$$

In dieser Näherung sind beide vorliegenden Kopplungen, sowohl die zwischen Molekül und Käfig, als auch die zwischen Käfig und Wärmebad, nur zu diskreten Zeitpunkten $t = k\tau$, $k \in \mathbb{Z}$ - dafür aber dann unendlich stark - wirksam. (2.33) wäre im Fall $\alpha(t) = \text{const.}$ strukturell identisch mit der Bewegungsgleichung für das periodisch angestoßene quantenmechanische Pendel, das als Modellsystem für das Auftreten von "Quantenchaos" ausführlich diskutiert wurde[23,24,32,33]. Die folgenden Rechnungen werden mehrmals auf dieses Vorbild zurückgreifen.

Bevor die Qualität der in (2.33)-(2.35) formulierten Näherung gegenüber (2.28)-(2.30) abgeschätzt wird, ist es nützlich, zunächst ihre praktischen Vorteile kennenzulernen.

Die Kopplungsterme zwischen den beiden Rotatoren sowie zum Wärmebad existieren nur zu diskreten äquidistanten Zeiten. Dies ermöglicht die Unterteilung der Zeitachse in Intervalle der Länge τ und deren Aufspaltung gemäß

$$(2.36) \qquad]0^+,t] =]0^+,\tau^-[\cup [\tau^-,\tau^+] \cup]\tau^+,(2\tau)^-[\cup [(2\tau)^-,(2\tau)^+] \ \ldots$$

$$\text{mit} \qquad (k\tau)^{\pm} := \lim_{\varepsilon \searrow 0} (k\tau \pm \varepsilon), \quad k \in \mathbb{Z}$$

in einen Teil mit und einen ohne Kopplung.

Im folgenden wird stellvertretend für alle Zeitintervalle des Typs (2.36) die Entwicklung des Systems im Bereich $]0^+,\tau^+] =]0^+,\tau^-[\cup [\tau^-,\tau^+]$ studiert. Für das Intervall $]0^+,\tau^-[$ entkoppeln (2.34) und (2.35) von (2.33), und die entsprechenden Lösungen der Bewegungsgleichungen lauten

$$(2.37) \qquad |\psi(\tau^-)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\tau}{2J}L^2} |\psi(0^+)\rangle$$

$$(2.38) \qquad \alpha(\tau^-) = \alpha(0^+) + \frac{\ell(0^+)}{\gamma J_0}(1 - e^{-\gamma\tau})$$

$$(2.39) \qquad \ell(\tau^-) = \ell(0^+)\, e^{-\gamma\tau}$$

Im Teilintervall $[\tau^-,\tau^+]$ überwiegen die schnell veränderlichen Delta-Funktionen in den Kopplungstermen die langsam veränderlichen anderen Terme, und deshalb lautet hier die Zeitentwicklung des Systems

$$|\Psi(\tau^+)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}V_0\tau\cos^2(\phi-\alpha(\tau))}\,|\Psi(\tau^-)\rangle \tag{2.40}$$

$$\alpha(\tau^+) = \alpha(\tau^-) =: \alpha(\tau) \tag{2.41}$$

$$\ell(\tau^+) = \ell(\tau^-) + Q\,\mathcal{G}_1 - 3\,V_0\,\tau\,\langle\Psi(\tau^-)|\sin 3(\phi-\alpha(\tau))\,|\Psi(\tau^-)\rangle \tag{2.42}$$

Der Beweis von (2.40) gelingt über die Darstellung der Deltafunktion in der Bewegungsgleichung (2.33) als Folge immer höher und immer schmäler werdender Rechteckfunktionen (siehe z.B. Berry[33]). Alle anderen Zeitentwicklungen sind unmittelbar einsichtig.

Die Matrixelemente der Operatoren, die in (2.37) und (2.40) die Dynamik des Molekülzustands beschreiben, lassen sich in der Drehimpulsdarstellung geschlossen ausrechnen. Für den Zeitentwicklungs-Operator des Vektors $|\Psi(0^+)\rangle$ in (2.37) gilt

$$\langle m'|\,e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\tau}{2\mathcal{J}}L^2}\,|m\rangle = e^{-\frac{i\hbar\tau}{2\mathcal{J}}m^2}\,\delta_{m',m} \tag{2.43}$$

da es sich um eine Eigenbasis handelt.

Der Zeitentwicklungs-Operator in (2.40) entsteht durch eine Drehung aus dem Operator $\exp((-iV_0\tau\cos 3\phi)/\hbar)$:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}V_0\tau\cos^2(\phi-\alpha(\tau))} = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha(\tau)L}\,e^{-\frac{i}{\hbar}V_0\tau\cos 3\phi}\,e^{\frac{i}{\hbar}\alpha(\tau)L} \tag{2.44}$$

Letzterer kann nach Besselfunktionen J_n entwickelt werden[34]

(2.45) $$e^{-ix\cos\theta} = J_0(x) + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-i)^n J_n(x)\cos n\theta$$

mit $x = V_0\tau/\hbar$ und $\theta = 3\phi$. Weiter läßt sich ausnutzen, daß gilt

(2.46) $$\cos 3n\phi = \frac{1}{2}\left(e^{3ni\phi} + e^{-3ni\phi}\right)$$

Nachdem Operatoren der Gestalt $\exp(ik\phi)$, $k\in\mathbb{Z}$ in ihrer Wirkung auf Drehimpuls-Eigenvektoren einfach darzustellen sind:

(2.47) $$e^{ik\phi}\,|m\rangle = |m+k\rangle$$

folgt aus der Zusammenfassung von (2.44)-(2.47)

(2.48) $$\langle m'|\, e^{-\frac{i}{\hbar}V_0\tau\cos 3(\phi-\alpha(\tau))}\,|m\rangle = \begin{cases} e^{i(m-m')\alpha(\tau)}\,(-i)^{\frac{|m-m'|}{3}}\,J_{\frac{|m-m'|}{3}}\left(\frac{V_0\tau}{\hbar}\right) & , \frac{m-m'}{3}\in\mathbb{Z} \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases}$$

Auch in der Bewegungsgleichung (2.35) macht sich die Wahl der Drehimpuls-Basis zur Darstellung des Molekülzustands vorteilhaft bemerkbar. Der benötigte Erwartungswert des Operators $\sin 3(\phi - \alpha(t))$ kann unter Verwendung einer zu (2.44) äquivalenten Relation sowie (2.46) durch seine Matrixelemente

(2.49) $$\langle m'|\sin 3(\phi-\alpha)\,|m\rangle = \frac{1}{2i}\,e^{i(m-m')\alpha}\left(\delta_{m',m+3} + \delta_{m',m-3}\right)$$

ausgedrückt werden.

Aus den Zeitentwicklungs-Gleichungen (2.40)-(2.42) folgt weiterhin, daß die Summe der zu den Zeiten $k\tau$ zwischen Käfig und Molekül ausgetauschten Drehimpulse verschwindet, z.B.

$$\ell(\tau^+) - \ell(\tau^-) = -3\,V_0\tau\;\langle\psi(\tau^-)|\sin 3(\phi-\alpha(\tau))|\psi(\tau^-)\rangle =$$

$$= \langle\psi(\tau^-)|\,L\,|\psi(\tau^-)\rangle - \langle\psi(\tau^+)|\,L\,|\psi(\tau^+)\rangle$$

Das letzte Gleichheitszeichen folgt aus der allgemeinen Be-

ziehung[35]

$$e^{iF(\phi)}\, L\, e^{-iF(\phi)} = L - \hbar F'(\phi)$$

die für alle dimensionslosen selbstadjungierten Operatorfunktionen $F = F(\phi)$ mit $F'(\phi) = F'(\phi + 2\pi)$ richtig ist, mit der speziellen Wahl $F(\phi) = V_0 \tau \cos 3(\phi - \alpha(\tau))/\hbar$.

Anstelle der kontinuierlichen stochastischen Funktion f(t) in (2.30) bringt in (2.35) die Folge der Zufallszahlen $\{\varsigma_k\}_{k\in\mathbb{Z}}$ die Wechselwirkung mit dem Wärmebad in das Modell ein. Die Beziehungen (2.22)-(2.24) sollen sinngemäß auch von den Zahlen ς_k erfüllt werden. Über die Größe des Parameters Q muß noch entschieden werden. Wegen der Diskretisierung auf der Zeitachse ist das Fluktuations-Dissipations-Theorem in der Formulierung (2.26) jedenfalls nicht mehr brauchbar.

Der Gleichverteilungssatz (2.25) schreibt sich in der Drehimpulsvariablen als

$$\langle \ell^2 \rangle = J_0\, k_B\, T$$

wobei die spitzen Klammern <...> eine Mittelwertbildung über die verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten der Zufallszahlenfolge $\{\varsigma_k\}_{k\in\mathbb{Z}}$ darstellen sollen.

Sei $\{\ell_0, \ell_1, \ell_2, \ldots\} := \{\ell(0^+), \ell(\tau^+), \ell((2\tau)^+), \ldots\}$ die Folge der Käfigdrehimpulse. Für das k-te Glied dieser Folge gilt nach (2.39) und (2.42)

$$\ell_k = \ell_{k-1}\, e^{-x} + Q\, \varsigma_k + \sigma_k$$

mit den Abkürzungen $x := \gamma\tau$ und σ_k für den Wechselwirkungsterm mit dem Molekülzustand in (2.42). Zur weiteren Vereinfachung sei $r_k := Q\, \varsigma_k + \sigma_k$ gesetzt, und nach der Umbenennung $r_0 := \ell_0$ können dann die ersten Drehimpulse der Folge notiert werden:

$$\ell_0 = r_0$$

$$\ell_1 = \ell_0 e^{-x} + r_1 = r_0 e^{-x} + r_1$$

$$\ell_2 = \ell_1 e^{-x} + r_2 = r_0 e^{-2x} + r_1 e^{-x} + r_2$$

. . . . . .

$$\ell_k = r_0 e^{-kx} + r_1 e^{-(k-1)x} + \ldots + r_k = \sum_{n=0}^{k} r_n e^{-x}$$

Daraus folgt für den Erwartungswert des k-ten Drehimpulsquadrats

$$(2.50) \qquad \langle \ell_k^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{m=0}^{k} r_m \left(e^{-x}\right)^{k-m} \right) \left(\sum_{n=0}^{k} r_n \left(e^{-x}\right)^{k-n} \right) \right\rangle =$$

$$= \sum_{m,n=0}^{k} \langle r_m r_n \rangle \left(e^{-x}\right)^{2k-m-n}$$

Nun ist

$$\langle r_m r_n \rangle = Q^2 \langle \varsigma_m \varsigma_n \rangle + Q \left(\langle \varsigma_m \sigma_n \rangle + \langle \sigma_m \varsigma_n \rangle \right) + \langle \sigma_m \sigma_n \rangle$$

Da sich für die Korrelationen, an denen die Drehmomentstöße σ_n vom Molekülzustand beteiligt sind, keine brauchbaren Ausdrücke errechnen lassen, wird angesetzt

$$\langle r_m r_n \rangle = Q^2 \langle \varsigma_m \varsigma_n \rangle$$

Letztlich kann nur die für später geplante Rechnersimulation ein Urteil über die Qualität dieser Näherung abgeben.

Die Zufallszahlen sollen mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte

$$(2.51) \qquad w(\varsigma_k) = \frac{1}{2} \Theta(1 - \varsigma_k)\, \Theta(1 + \varsigma_k) \qquad \text{für alle } k \in \mathbb{Z}$$

und einer zeitlichen Korrelation

$$(2.52) \qquad \langle \varsigma_m \varsigma_n \rangle = \langle \varsigma_n^2 \rangle \delta_{m,n}$$

geliefert werden. Mit Hilfe von (2.51) folgt sofort

$$\langle \varsigma_k^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varsigma\, w(\varsigma)\, \varsigma^2 = \frac{1}{3}$$

so daß das Einsetzen von (2.52) in (2.50) ergibt

$$\langle \ell_k^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{J}} Q^2 \sum_{n=0}^{k} \left(e^{-2x}\right)^{k-n} = \frac{1}{\mathcal{J}} Q^2 \sum_{n=0}^{k} \left(e^{-2x}\right)^{n} =$$

$$= \frac{1}{\mathcal{J}} Q^2 \frac{\left(e^{-2x}\right)^{k+1} - 1}{e^{-2x} - 1}$$

nach der Summenformel für die geometrische Reihe[36]. Für den Langzeitlimes der Drehimpulsfolge ist daher

$$\lim_{k\to\infty} \langle \ell_k^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{J}} Q^2 \frac{1}{1 - e^{-2x}}$$

wegen $x := \gamma\tau > 0$. Die Forderung des Gleichverteilungssatzes führt somit auf

$$Q = \sqrt{3\, J_0\, k_B\, T\, (1 - e^{-2\gamma\tau})} \tag{2.53}$$

Dies ist die letzte zur vollständigen Beschreibung der Zeitentwicklung des Modellsystems notwendige Gleichung.

Das Ende dieses Abschnitts soll die bisher aufgeschobene Diskussion darüber bilden, in welcher Qualität der Näherung die Bewegungsgleichungen (2.28)-(2.30) durch (2.33)-(2.35) ersetzt werden dürfen.

Am leichtesten einzusehen sind die Verhältnisse bei der Temperatur T = 0. Ist der Molekülzustand zu Beginn der Zeitentwicklung stationär, dann übt er kein Drehmoment auf den Käfig aus, und ohne Einschränkung der Allgemeinheit darf $\alpha(t) \equiv 0$ gesetzt werden. Aus (2.37) und (2.40) folgt der Zeitentwicklungs-Operator für einen solchen Molekülzustand über ein Zeitintervall $]0,\tau^+]$:

$$U(\tau^+,0) = e^{-\frac{i}{\hbar} V_0 \tau \cos 2\Phi}\; e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\tau}{2\mathcal{J}} L^2} \tag{2.54}$$

Dies muß verglichen werden mit dem exakten Zeitentwicklungs-Operator für den Fall eines ruhenden Käfigs, welcher lautet

(2.55) $$\tilde{U}(\tau,0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\left(\frac{1}{2J}L^2 + V_0 \cos 3\Phi\right)\tau}$$

Als Hilfsmittel für diesen Zweck bietet sich die Zassenhaus-Formel[37] an

(2.56) $$e^{\lambda(A+B)} = e^{\lambda A}\, e^{\lambda B}\, e^{\lambda^2 C}\, e^{\lambda^3 D}\, O(e^{\lambda^4})$$

mit C := -[A,B]/2 und D := [B,[A,B]]/3 + [A,[A,B]]/6.

Um für $\tilde{U}(\tau,0)$ in (2.55) dieselbe Faktorenzerlegung wie in (2.54) durchführen zu können, muß in (2.56) gesetzt werden

$$\lambda := \frac{\tau}{i\hbar}$$

und damit folgt

$$\tilde{U}(\tau,0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\left(V_0 \cos 3\Phi + \frac{1}{2J}L^2\right)\tau} =$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar}V_0 \tau \cos 3\Phi}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\tau}{2J}L^2}\, e^{-\left(\frac{\tau}{\hbar}\right)^2 C}\, J\left(e^{\tau^3}\right) =$$

$$= U(\tau^+,0)\left(1 - \left(\frac{\tau}{\hbar}\right)^2 C + O(\tau^3)\right)$$

Zumindest in diesem Spezialfall sind also beide Zeitentwicklungs-Operatoren bis auf Terme proportional zu τ^2 miteinander identisch.

Wird die Dynamik des Systems bei ruhendem Käfig über einen beliebigen Zeitraum t betrachtet, dann genügt bereits die Trotter-Formel[38]

$$e^{(A+B)t} = \lim_{n \to \infty} \left(e^{At/n}\, e^{Bt/n}\right)^n$$

für A := -i V_0 cos 3 Φ/ħ, B := -i L^2/2 J ħ und τ := t/n

zum Beweis dafür, daß die verwendete Näherung im Fall τ → 0 die

exakte stationäre Zeitentwicklung reproduziert.

Mit der Diskussion dieses einfachsten aller möglichen Fälle sind die Grenzen einer analytischen Abschätzung schon erreicht. Sicherlich kann auch für $T > 0$ die Qualität der Näherung durch Verkürzung des Zeitinkrements τ verbessert werden. Bei den auf (2.37)-(2.42) aufbauenden Rechnersimulationen wurde daher sorgfältig darauf geachtet, τ so klein zu wählen, daß eine weitere Erniedrigung keine nachweisbar veränderten Ergebnisse liefert.

2.6. Rechnersimulationen

Mit Hilfe von (2.37)-(2.42) läßt sich der durch den Satz der Variablen $\{|\psi(t)\rangle, \ell(t), \alpha(t)\}$ beschriebene dynamische Zustand des Systems ausgehend von einem vorgegebenen Anfangszustand iterativ berechnen. Wie bereits nach (2.32) angedeutet wurde, fand zur Beschreibung des Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ für die Methylgruppe die Basis der Eigenvektoren $|m\rangle$ des Drehimpulses L Verwendung:

$$(2.57) \qquad |\psi(t)\rangle = \sum_{m \in \mathbb{Z}} |m\rangle \langle m|\psi(t)\rangle$$

Von den unendlich vielen Basisvektoren $|m\rangle$ wurden nur diejenigen mit $|m| \leq 31$ in der Rechnung berücksichtigt. Dies erschien ausreichend, nachdem Stichproben in verschiedenen Simulationen ergeben hatten, daß $|\langle m|\psi(t)\rangle|$ als Funktion von $|m|$ im wesentlichen monoton fällt. Außerdem gilt typischerweise $|\langle \pm 31|\psi(t)\rangle| \approx 10^{-10}$, während im Bereich $-10 \leq m \leq 10$ die Amplituden mit den größten Beträgen von etwa 0.1...0.6 zu finden sind. Diese Angaben beziehen sich auf den Temperaturbereich $0 < T < 10\ B/k_B$, der alle später vorgestellten Rechnungen überdeckt.

Laut (2.48) koppelt die Zeitentwicklung nur solche Drehimpuls-Amplituden miteinander, deren Quantenzahlen sich um ein ganzzahliges Vielfaches von 3 unterscheiden. Da für die Besselfunktionen $J_n(x)$ bei festem Argument x gilt

$$\lim_{n \to \infty} J_n(x) = 0$$

wurden nicht alle Kopplungen der 63 Amplituden untereinander berücksichtigt. Die Potenzreihen-Entwicklung der Besselfunktionen[34]

$$J_n(x) = \left(\frac{1}{2}x\right)^n \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-x^2/4)^k}{k!\,(n+k)!}$$

ermöglicht das Sortieren der Kopplungen in der Drehimpuls-Basis nach Potenzen des Zeit-Inkrements τ. Nach mehreren Probeläufen bei einer Systemtemperatur T = 0 (also ohne Wärmebad), in denen die Gesamtenergie der beiden Rotatoren kontrolliert wurde, erfolgte die Festlegung auf $B\tau/\hbar = 5\cdot10^{-3}$ bei Entwicklung aller benötigten Besselfunktionen bis einschließlich zur dritten Potenz in ihrem Argument $V_0\tau/\hbar$. Letzteres läuft praktisch auf eine Vernachlässigung aller Matrixelemente in (2.48) mit $|m' - m| > 9$ hinaus. $B := \hbar^2/2J$ ist die Rotationskonstante des Moleküls, ihr Wert für CH_3 ist von der Umgebung des Moleküls abhängig. Für Nitromethan (CH_3NO_2) wurde z.B. errechnet[11]

$$B = 0.627\cdot10^{-3}\ \text{eV} = 1.00\cdot10^{-22}\ \text{Joule}$$

Andere typische (und kaum jemals veränderte) Parameter der Simulationen sind

$$V_0 = 10\ B, \qquad J_0 = 50\ J, \qquad \hbar\gamma/B = 0.2$$

Probeläufe mit einem anfangs in einem stationären Zustand präparierten Molekül und einem Käfig in Ruhe ergaben bei T = 0 und $\gamma = 0$ unter den genannten Voraussetzungen eine Konstanz der Gesamtenergie E des Systems

$$E(t) = \frac{1}{2J_0}\,l^2 + \langle\psi(t)|\,\frac{1}{2J}\,L^2 + V_0\cos 3(\phi - \alpha(t))\,|\psi(t)\rangle$$

in der Genauigkeit $|E(t) - E(0)| < 0.01\cdot|E(0)|$ für alle Zeiten t mit $0 \leq t \leq 1000\ \hbar/B$.

Alle Rechnungen wurden an der "Cyber 845" des regionalen Rechenzentrums Erlangen ausgeführt. Der Zeitaufwand hängt natürlich

davon ab, wie aufwendig die Operationen sind, die neben der bloßen Zeitentwicklung des Systems von der Maschine durchzuführen sind. Eine Simulation im Zeitbereich $t = 0...1000\ \hbar/B$ ($= 2 \cdot 10^5$ Simulationsschritte), die sich auf die Berechnung des Endzustands beschränkt, dauert etwa 3800 CPU-Sekunden.

Die 63 in den Rechnungen berücksichtigten Drehimpuls-Amplituden können dazu benutzt werden, einen einzigen oder aber drei verschiedene Zustandsvektoren des CH_3-Moleküls darzustellen. Letzteres liegt an der A-Symmetrie der Zeitentwicklungs-Operatoren (2.37) und (2.40) bezüglich der Punktgruppe C_3. Der Drehoperator C_3 um den Winkel $2\pi/3$ vertauscht mit dem Hamilton-Operator in (2.28) und dessen Näherungsausdruck in (2.33), deshalb bleiben die Transformationseigenschaften jedes Vektors $|\psi(t)>$ unter den Drehoperatoren C_3 und C_3^2 für alle Zeiten dieselben. Zustände verschiedener Symmetrie unter der Gruppe C_3 sind in ihrem Zeitverhalten völlig unabhängig voneinander. In den meisten Simulationen wurden daher je ein Zustand zu den Symmetrielabels A, E^a und E^b gleichzeitig verarbeitet. Selbstverständlich sind dann auch drei verschiedene klassische Rotatoren notwendig, denn jeder Molekülzustand beeinflußt seinen Käfig auf andere Weise.

Die Simulation zu den im folgenden gezeigten Bildern macht von dieser Möglichkeit jedoch keinen Gebrauch, denn sie zeigen das ungestörte Tunneln eines Zustands ohne definierte Symmetrie, der alle 63 Drehimpuls-Amplituden ausfüllt.

Sei $|n\Gamma>$ einer der Eigenvektoren von H_0 gemäß (2.31), wobei $n \in \mathbb{N}_0$ den Bandindex und Γ das Symmetrielabel bezeichnet (siehe Anhang A). Weil C_3, die Symmetriegruppe von H_0, eine zyklische Gruppe ist[9], sind alle ihre irreduziblen Darstellungen eindimensional und folglich alle Eigenvektoren von H_0 auch Eigenvektoren der Elemente $\mathbb{1}$, C_3 und C_3^2 der Gruppe C_3. Es gilt:

$$C_3\,|n\Gamma> = |n\Gamma> \cdot \begin{cases} 1 & \text{wenn } \Gamma = A \\ \xi & \text{wenn } \Gamma = E^a \\ \xi^* & \text{wenn } \Gamma = E^b \end{cases} \tag{2.58}$$

mit $\xi = \exp(2\pi i/3)$. In der Elektronentheorie des Festkörpers

werden Eigenzustände zu Gittertranslations-Operatoren als Bloch-Zustände bezeichnet. Oft werden diese in einer Basis aus stark an den Gitterplätzen lokalisierten Zuständen, den sogenannten Wannier-Zuständen, dargestellt[39]. Umgekehrt sind natürlich auch die Wannier-Zustände nach den Bloch-Zuständen entwickelbar.

Im Fall des durch den stationären Hamilton-Operator H_0 beschriebenen ruhenden Käfigs besteht das "Gitter" aus den drei Minima des $\cos 3\varphi$-Potentials, und Bloch-Zustände sind alle Eigenvektoren $|n\Gamma\rangle$ von H_0. In Analogie zur Translationsbewegung entstehen dann je drei Wannier-Zustände durch geeignete Linearkombinationen aus den drei Bloch-Zuständen eines Bandes:

$$|n\,I\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|nA\rangle + |nE^a\rangle + |nE^b\rangle\right) \tag{2.59}$$

$$|n\,II\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|nA\rangle + \varepsilon^* |nE^a\rangle + \varepsilon |nE^b\rangle\right) \tag{2.60}$$

$$|n\,III\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|nA\rangle + \varepsilon |nE^a\rangle + \varepsilon^* |nE^b\rangle\right) \tag{2.61}$$

In (2.59)-(2.61) bezeichnen die römischen Zahlen I, II und III diejenige Potentialmulde, in der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des betreffenden Wannier-Zustands konzentriert ist. Nun hat H_0 sogar die Symmetriegruppe C_{3v}, von der C_3 eine Untergruppe ist[9]. Dies ist hinreichend dafür, daß die $|nE^a\rangle$- und die $|nE^b\rangle$-Zustände für festes n energetisch entartet sind:

$$H_0 |nA\rangle = E_{nA} |nA\rangle$$

$$H_0 |nE^a\rangle = E_{nE} |nE^a\rangle$$

$$H_0 |nE^b\rangle = E_{nE} |nE^b\rangle$$

Für die Zeitentwicklung z.B. von $|n\,I\rangle$ aus (2.59) unter der Dynamik von H_0 gilt

$$e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} |n\,I\rangle = \tag{2.62}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{3}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{nA} t} \left(|nA\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{nE} - E_{nA})t} \left(|nE^a\rangle + |nE^b\rangle\right)\right)$$

Bei Bildung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $w(\varphi,t) := |\langle\varphi|\exp(-iH_0 t/\hbar)|n\ I\rangle|^2$ erweist sich der Phasenfaktor vor der geschweiften Klammer in (2.62) als unwesentlich. Dagegen sorgt die komplexe Exponentialfunktion vor der Summe der E-Typ Vektoren für

$$(2.63) \qquad w(\varphi,t) = w(\varphi, t \pm \frac{2\pi\hbar}{E_{nA} - E_{nE}}) \qquad \text{für alle } \varphi \text{ und } t$$

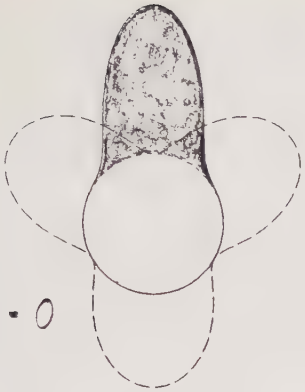
also eine zeitlich periodische Wahrscheinlichkeitsdichte mit der Grundperiode

$$T_n := \left| \frac{2\pi\hbar}{E_{nA} - E_{nE}} \right|$$

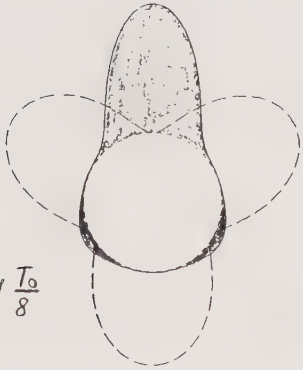
T_n heißt Tunnelperiode und $f_n := 1/T_n$ Tunnelfrequenz des n-ten Bandes (Librationsmultipletts). Die Berechtigung der Vorsilbe "Tunnel-" ergibt sich aus den in Fig.5 gezeigten Ergebnissen einer Simulation mit ruhendem Käfig. Hier wurde zur Zeit t = 0 aus den drei energetisch niedrigsten Eigenvektoren von H_0 $|0A\rangle$, $|0E^a\rangle$ und $|0E^b\rangle$ nach der Vorschrift z.B. von (2.59) ein Wannier-Zustand gebildet und jener dann "sich selbst überlassen" (d.h. die Zeitentwicklung ist die von (2.62)).

Wannier-Zustände zu höheren Bandindices als n = 0 sind deutlich schlechter in den Potentialminima konzentriert als der in Fig.5 gezeigte. Zeitlich periodische Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten haben natürlich auch sie, allerdings liegt die Verbindung mit dem Begriff "Tunneln" als Beschreibung für das Durchdringen einer Potentialbarriere nicht so nahe.

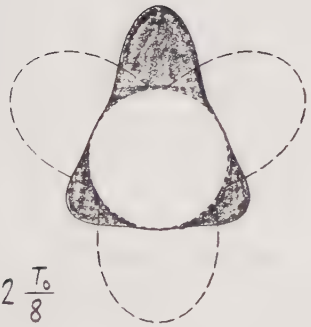
Die Bilder in Fig.5 wurden ursprünglich erstellt, um zu prüfen, ob die Rechnersimulation das ungestörte Tunneln eines Wannier-Zustands reproduzieren kann. Aufnahme in diese Arbeit fanden sie aber nicht zuletzt wegen der Möglichkeit, einen grundlegenden Unterschied zwischen der quantenmechanischen Dynamik auf dem Kreis und der längs einer Geraden zu veranschaulichen. Das lineare Äquivalent zu dem in Fig.5 gezeigten Vorgang besteht in der Präparation eines "Wellenpakets" hinter einer Potentialbarriere und dem anschließenden "Herausfließen" der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Raum hinter der Barriere. Periodisch kann



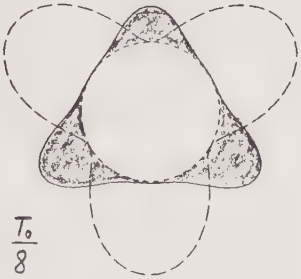
$t = 0$



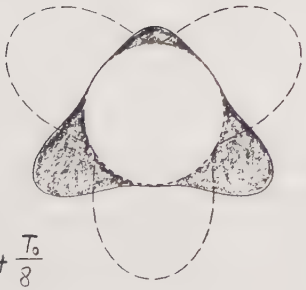
$t = 1\,\frac{T_0}{8}$



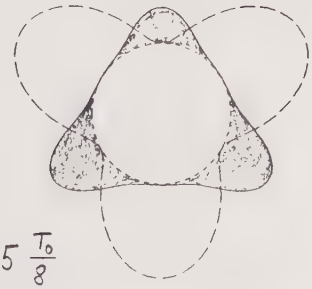
$t = 2\,\frac{T_0}{8}$



$t = 3\,\frac{T_0}{8}$



$t = 4\,\frac{T_0}{8}$



$t = 5\,\frac{T_0}{8}$

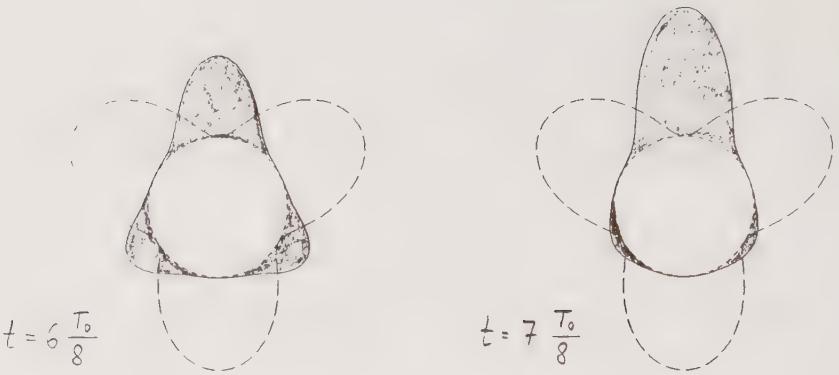


Fig. 5 : Momentaufnahmen vom ungestörten Tunneln eines Wannier-Zustands zum Bandindex n = 0 im ruhenden cos 3φ-Potential. In polarer Auftragung sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des tunnelnden Zustands über dem Winkel (schraffiert) und die potentielle Energie (gestrichelte Linie) gezeichnet. Der gestrichelte Kreis ist die Nullinie der Wahrscheinlichkeitsdichte. Die gewählte Zeiteinheit beträgt ein Achtel der Tunnelperiode T_0.

eine solche Bewegung nur dann werden, wenn der zugängliche Raumbereich eingeschränkt wird durch unendlich hohe Potentialwände, die die Ortsamplitude reflektieren und somit am Entweichen ins Unendliche hindern. Letzteres ist aber auf dem Kreis wegen des in sich geschlossenen Ortsraums sowieso unmöglich. Tunneln als periodischer Vorgang und folglich die Verwendung von Begriffen wie "Tunnelfrequenz" ergibt sich hier ganz zwanglos ohne Einführung künstlicher Randbedingungen.

2.7. Besonderheiten des Modells

In Abschnitt 2.3. wurde auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die mit der Berücksichtigung von Reibungseffekten in einem quantenmechanischen Modell verbunden sind. Mittels Einführung des Käfigs als fiktives klassisches Teilchen, das Reibungskräften unterliegt, gelang dennoch die Aufstellung von Bewegungsgleichungen

für das Gesamtsystem. Auf jene soll nun noch einmal ein kritischer Blick geworfen werden.

Die Bewegungsgleichung für den - letztlich allein interessierenden - Zustand $|\psi(t)\rangle$ der Methylgruppe lautet

$$(2.20) \qquad i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \left(\frac{1}{2\vartheta} L^2 + V_0 \cos 3(\phi - \alpha(t))\right) |\psi(t)\rangle$$

Daß für die Zwecke der Rechnersimulation eine Aufspaltung der potentiellen Energie in eine Serie von Deltafunktionen vorgenommen wurde, spielt für die folgende Diskussion keine Rolle.

(2.20) beschreibt offensichtlich die Abbildung eines Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ auf seine zeitliche Ableitung. Der augenblickliche Wert $\alpha(t)$ der Käfigkoordinate dient bei dieser Abbildung als Parameter. Auf die aktuelle Lage des Käfigs hat jedoch neben dem Wärmebad auch der Molekülzustand $|\psi(t')\rangle$ zu früheren Zeiten $t' < t$ Einfluß genommen. Der auf $|\psi(t)\rangle$ zu einem Zeitpunkt t wirkende Hamilton-Operator, wie er in (2.20) notiert ist, hängt somit von der Vorgeschichte des Vektors $|\psi(t)\rangle$ ab, d.h. er beschreibt zwar die Dynamik dieses einen Zustands im Hilbertraum der Methylgruppe, aber nicht die Dynamik des Hilbertraums insgesamt. Die Präparation zweier verschiedener Anfangszustände $|\psi_1(0)\rangle \neq |\psi_2(0)\rangle$ erzeugt zwei verschiedene Funktionen $\alpha_1(t) \neq \alpha_2(t)$ für den Käfigwinkel, die in (2.20) einzusetzen sind, auch wenn in beiden Fällen das Wärmebad in genau derselben Weise auf das System einwirkt.

Diese Besonderheit des verwendeten Modells ist wichtig genug, um sie noch einmal formal zu verdeutlichen. Dem Hamilton-Operator

$$(2.64) \qquad H(t) := \frac{1}{2\vartheta} L^2 + V_0 \cos 3(\phi - \alpha(t))$$

aus (2.20) ist zugeordnet ein Zeitentwicklungs-Operator

$$(2.65) \qquad U(t_2,t_1) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_1}^{t_2} dt'_1 H(t'_1) \int_{t_1}^{t'_1} dt'_2 H(t'_2) \ldots \int_{t_1}^{t'_{n-1}} dt'_n H(t'_n)$$

der jedoch nicht die Dynamik aller Zustände der Methylgruppe beschreibt, sondern nur die eines einzigen, und zwar desjenigen, der Gelegenheit hatte, in seiner Vergangenheit auf die in H(t) enthaltene Funktion $\alpha = \alpha(t)$ Einfluß zu nehmen. Nachdem H(t) in (2.64) selbstadjungiert ist

$$H^+(t) = H(t) \qquad \text{für alle } t$$

ist $U(t_2,t_1)$ unitär

$$U^+(t_2,t_1) = U^{-1}(t_2,t_1) = U(t_1,t_2) \qquad \text{für alle } t_1,\ t_2$$

und deshalb darf mit $U(t_2,t_1)$ aus (2.65) gerechnet werden wie mit jedem anderen Zeitentwicklungs-Operator auch. Letzteres ist von großer Bedeutung für das folgende Kapitel. Es ist jedoch darauf zu achten, daß $U(t_2,t_1)$ nur für genau einen Molekülzustand die Rolle eines Zeitentwicklungs-Operators spielt.

Abschließend sei noch erwähnt, daß das eingeführte Modell keinen Zwang auferlegt, die Methylgruppe durch einen reinen Zustand zu beschreiben. Bei Verwendung eines Dichteoperators $\varrho(t)$ anstelle eines Zustandsvektors ist (2.20) zu ersetzen durch

$$i\hbar \frac{d}{dt} \varrho(t) = [(\frac{1}{2J} L^2 + V_0 \cos 3(\varphi - \alpha(t))), \varrho(t)]$$

und (2.30) heißt dann

$$\frac{d}{dt} \varrho(t) = - \gamma \varrho(t) + (2 J_0 k_B T)^{1/2} f(t)$$

$$- 3 V_0 \operatorname{Tr} (\varrho(t) \sin 3(\varphi - \alpha(t)))$$

Auch hier ist die Verknüpfung des Hamilton- und Zeitentwicklungs-Operators mit genau einem Zustand $\varrho(t)$ zu beachten.

3. NEUTRONENSTREUUNG

Angesichts einer beachtlich großen Anzahl von Messungen von Neutronen-Streuquerschnitten an Kristallen aus Molekülen mit Rotationsfreiheitsgraden soll für das diskutierte Modell eine entsprechende quantitative Auswertung versucht werden.

Die dabei zu stellende Frage ist die folgende: Ein Strahl einfallender Neutronen fällt auf ein aus N ($\sim 10^{23}$) CH_3-Molekülen bestehendes Target. Die rückgestreuten Neutronen werden hinsichtlich ihrer Häufigkeitsverteilung auf verschiedene Impulse oder Energien untersucht. Wie lassen sich die Streuquerschnitte bezogen auf ein Impulsraum-Volumenelement oder auf ein Energieintervall berechnen?

3.1. Dynamik des Streuprozesses

Um die quantitative Untersuchung des Streuvorgangs zu erleichtern, wird zunächst eine Vereinfachung vorgenommen: Anstelle räumlich lokalisierter Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ("Wellenpakete") von Projektil und Target bei einer Wechselwirkung ohne explizite Zeitabhängigkeit wird die Wechselwirkung auf der Zeitskala lokalisiert und dafür der Projektilzustand als räumlich unendlich ausgedehnt betrachtet. Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems (Target und Projektil) lautet in dieser Modellvorstellung

$$H(t) = H_T(t) + \frac{1}{2m}\,\underline{P}^2 + W\,\Theta(t)\,\Theta(T - t) \tag{3.1}$$

mit $H_T(t)$: Hamilton-Operator des Targets

m: Projektilmasse

$\underline{P}$: Operator des Projektilimpulses

$\frac{1}{2m}\,\underline{P}^2$: Hamilton-Operator der freien Projektilbewegung

W: Operator der Wechselwirkung zwischen Projektil und Target

Das Produkt der beiden Heavisideschen Sprungfunktionen in (3.1) soll die Einschränkung der Wechselwirkung auf das willkürlich gewählte Zeitintervall [0,T] sicherstellen.

Auf der folgenden Zeitskala sind noch einmal alle für das Streumodell wichtigen Punkte markiert:

Zeit t_1: Präparation eines Zustands $\varrho(t_1)$ für das Gesamtsystem
Zeit 0 : "Einschalten" der Wechselwirkung
Zeit T : "Ausschalten" der Wechselwirkung
Zeit t_2: Analyse des Endzustands $\varrho(t_2)$ z.B. nach Projektilimpulsen

Nach einer Transformation ins Wechselwirkungsbild zur Abspaltung der ersten beiden Summanden in (3.1) mit t = 0 als Referenzzeitpunkt und anschließender Rücktransformation ergibt sich die folgende Gestalt[40] des H(t) aus (3.1) zugeordneten Zeitentwicklungs-Operators $U(t_2,t_1)$ zwischen zwei Zeitpunkten $t_1 \leqslant 0$ und $t_2 \geqslant T$:

$$U(t_2,t_1) = U_T(t_2,0)\, U_P(t_2,0)\, U_W(T,0)\, U_P(0,t_1)\, U_T(0,t_1) \tag{3.2}$$

Hier bedeuten

$$U_T(t',t) := 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_t^{t'} dt'_1 H_T(t'_1) \int_t^{t'_1} dt'_2 H_T(t'_2) \cdots \int_t^{t'_{n-1}} dt'_n H_T(t'_n) \tag{3.3}$$

$$U_P(t',t) := e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2m}\underline{p}^2(t'-t)} \tag{3.4}$$

(3.5) $$U_W(T,0) := \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_0^T dt_1' \tilde{W}(t_1') \int_0^{t_1'} dt_2' \tilde{W}(t_2') \cdots \int_0^{t_{n-1}'} dt_n' \tilde{W}(t_n')$$

(3.6) $$\tilde{W}(t) := U_T^+(t,0)\; U_P^+(t,0)\; W\; U_P(t,0)\; U_T(t,0)$$

Da in Gestalt von (3.2) bereits ein analytischer Ausdruck für die Zeitentwicklung des Systems vorliegt, muß sich das Interesse zunächst auf die Wahl eines Anfangszustands $\varrho(t_1)$ und die Untersuchung des daraus entstehenden Endzustands $\varrho(t_2)$ konzentrieren.

Für $t < 0$ gibt es keine Wechselwirkung zwischen Projektil und Target. Diese Tatsache legt für $\varrho(t_1)$ einen Produktansatz nahe:

(3.7) $$\varrho(t_1) := |\underline{p}\rangle\langle\underline{p}| \otimes \sum_k p_k\, |k\rangle\langle k| =: \sum_k p_k\, |k,\underline{p}\rangle\langle k,\underline{p}|$$

mit $$0 \leq p_k \leq 1 \qquad \text{für alle } k$$

und $$\sum_k p_k = 1, \qquad \sum_k |k\rangle\langle k| = \mathbb{1}_T$$

$\mathbb{1}_T$ ist der Identitätsoperator im Raum der Targetzustände, sein Gegenstück im Raum der Projektilzustände wird später mit dem Symbol $\mathbb{1}_P$ bezeichnet. In (3.7) ist der Zustand des Targets in der Spektraldarstellung bezüglich eines Satzes $\{|k\rangle\}$ von Basiszuständen notiert. Irgendwelche Annahmen betreffend die Vektoren $|k\rangle$ sind an dieser Stelle noch nicht erforderlich.

$|\underline{p}\rangle\langle\underline{p}|$ bedeutet wegen $\underline{P}\,|\underline{p}\rangle = \underline{p}\,|\underline{p}\rangle$ einen (reinen) Eigenzustand des Projektilimpulses. Dies beinhaltet natürlich eine Idealisierung: In realen Experimenten kann nur angestrebt werden, die Impulsunschärfe der eingestrahlten Neutronen möglichst niedrig zu halten, ohne den Idealwert 0 jemals erreichen zu können.

Um die Normierbarkeit des Projektilzustands $|\underline{p}\rangle\langle\underline{p}|$ nicht aufgeben zu müssen, muß das Spektrum des Neutronen-Impulsoperators $\underline{P}$ diskret sein. Letzteres wird üblicherweise[41] erreicht durch Ansatz periodischer Randbedingungen für die Ortsamplituden der Impuls-Eigenvektoren hinsichtlich eines würfelförmigen räumlichen Volumens mit der Kantenlänge L. Konkret bedeutet diese Forderung

$$\langle x+qL, y+rL, z+sL|\underline{p}\rangle = \langle x,y,z|\underline{p}\rangle \quad \text{für } q,r,s \in \mathbb{Z}$$

$$\int_{L^3} d^3r \; |\underline{r}\rangle\langle\underline{r}| = \mathbb{1}_P$$

und führt auf

$$\langle \underline{p}'|\underline{p}\rangle = \delta_{\underline{p}',\underline{p}} = \delta_{p_x',p_x}\,\delta_{p_y',p_y}\,\delta_{p_z',p_z} \tag{3.8}$$

$$|\underline{p}\rangle = L^{-3/2}\int_{L^3} d^3r \; |\underline{r}\rangle\, e^{\frac{i}{\hbar}\underline{p}\cdot\underline{r}} \tag{3.9}$$

$$\underline{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_x,n_y,n_z) \quad \text{mit } n_x,n_y,n_z \in \mathbb{Z} \tag{3.10}$$

3.2. Übergangswahrscheinlichkeiten in ein Volumenelement des Projektil-Impulsraums

Ein Streuexperiment verlangt die Messung der Intensitätsverteilung der vom Target zurückgestreuten Projektile hinsichtlich ihrer Impulse. Zu berechnen ist also die Wahrscheinlichkeitsdichte $w_1(\underline{p}')$ für die möglichen Werte $\underline{p}'$ des Projektilimpulses im Zustand $\varrho(t_2)$ des Gesamtsystems. Dies geschieht nach der Vorschrift

$$w_1(\underline{p}') = \langle\delta(\underline{p}'-\underline{P})\rangle = \mathrm{Tr}\,(\varrho(t_2)\,\delta(\underline{p}'-\underline{P})) \tag{3.11}$$

$\varrho(t_2)$ entsteht aus $\varrho(t_1)$ über die in (3.2) beschriebene Zeitentwicklung

$$\varrho(t_2) = U(t_2,t_1)\,\varrho(t_1)\,U^+(t_2,t_1) \tag{3.12}$$

Einsetzen von (3.2) und (3.12) in (3.11) ergibt

$$\begin{aligned} w_1(\underline{p}') = \mathrm{Tr}\,\{ & U_T(t_2,0)\,U_P(t_2,0)\,U_W(T,0)\,U_P(0,t_1)\,U_T(0,t_1) \\ & \varrho(t_1)\,U_T^+(0,t_1)\,U_P^+(0,t_1)\,U_W^+(T,0)\,U_P^+(t_2,0)\,U_T^+(t_2,0)\,\delta(\underline{p}'-\underline{P})\} \end{aligned} \tag{3.13}$$

Nach Ausnutzung der folgenden Eigenschaften:

(i) $[F(\underline{P}),U_T(t,t')] = 0$

für jede Operatorfunktion $F = F(\underline{P})$ und alle Zeiten t, t'

(ii) $U_P(0,t_1)\, \varrho(t_1)\, U_P^+(0,t_1) = \varrho(t_1)$

aufgrund von (3.7)

(iii) Zyklisches Vertauschen in der geschweiften Klammer von (3.13) ändert nicht das Ergebnis der Spuroperation

sowie einiger trivialer Vertauschungen ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsdichte des Neutronenimpulses nach der Streuung

$$W_1(\underline{p}') = \mathrm{Tr}\left\{U_W(T,0)\, U_T(0,t_1)\, \varrho(t_1)\, U_T^+(0,t_1)\, U_W^+(T,0)\, \delta(\underline{p}'-\underline{P})\right\}$$

$$= \sum_{k',k,\underline{p}''} p_k\, |\langle k',\underline{p}''|\, U_W(T,0)\, U_T(0,t_1)\, |k,\underline{p}\rangle|^2\, \delta(\underline{p}'-\underline{p}'') \qquad (3.14)$$

Das letzte Gleichheitszeichen in (3.14) folgt aus der Verwendung von (3.7). Die Summe über $\underline{p}''$ ist über alle Impuls-Eigenwerte zu erstrecken, die von (3.10) zugelassen werden.

3.3. Differentieller Streuquerschnitt

Ein in Raum und Zeit homogener Strom $\underline{j}_0$ von Projektilteilchen

$$\underline{\nabla}\cdot\underline{j}_0 = \left|\frac{\partial}{\partial t}\, \underline{j}_0\right| = 0$$

fällt auf ein Target. Zum Nachweis der rückgestreuten Teilchen dient ein Detektor, der immer dann anspricht, wenn ein Projektilimpuls im Volumen δ^3p' an der Stelle $\underline{p}'$ im Impulsraum vorliegt. Um sicherzustellen, daß nur Teilchen registriert werden, die wirklich die Wechselwirkung mit dem Target gespürt haben, soll δ^3p' den Eingangsimpuls $\underline{p}$ nicht enthalten.

Der differentielle Streuquerschnitt $\sigma(\underline{p}')$ ist die auf den einlaufenden Teilchenfluß und die Zeitdauer der Wechselwirkung normierte Anzahl der rückgestreuten Teilchen pro Impulsraumvolumen. Mit den im vorangehenden Abschnitt eingeführten Begriffen ist daher zu schreiben:

$$(3.15)\qquad \zeta(\underline{p}') := \frac{1}{j_0 T} \lim_{\delta^3 p' \to 0} \frac{1}{\delta^3 p'} \int_{\delta^3 p'} d^3p'\, w_1(\underline{p}')$$

Zunächst soll das Integral auf der rechten Seite von (3.15) ausgewertet werden. Mit (3.14) ergibt sich

$$(3.16)\qquad \int_{\delta^3 p'} d^3p'\, w_1(\underline{p}') = \sum_{k' \mid k} p_k \sum_{\underline{p}'' \in \delta^3 p'} |\langle k', \underline{p}''| U_W(T,0)\, U_T(0,t_1)\, |k, \underline{p}\rangle|^2$$

Für hinreichend kleines δ^3p', was ja in (3.15) verlangt wird, kann das Absolutquadrat in (3.16) durch seinen Wert an der Stelle $\underline{p}'' = \underline{p}'$ ersetzt und vor die Summe über $\underline{p}''$ gezogen werden. Die Summe liefert dann lediglich noch die Anzahl der in das Volumen δ^3p' fallenden Impuls-Eigenzustände.

Andererseits kann die Quantisierungslänge L, von deren Wert letztlich die Ergebnisse nicht abhängen dürfen, so groß gemacht werden, daß der Abstand $2\pi\hbar/L$ zweier benachbarter Impuls-Eigenwerte klein ist gegenüber der Ausdehnung von δ^3p'. Die zur Weiterverarbeitung von (3.17) gesuchte Anzahl der Zustände in δ^3p' ist dann gleich dem Produkt aus der Dichte $(L/2\pi\hbar)^3$ der Zustände im Impulsraum und dem Impulsraum-Volumen δ^3p' selbst. Es folgt unter diesen Voraussetzungen

$$(3.17)\qquad \int_{\delta^3 p'} d^3p'\, w_1(\underline{p}') = \delta^3p' \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 |\langle k', \underline{p}'| U_W(T,0)\, U_T(0,t_1)\, |k, \underline{p}\rangle|^2$$

Weiterhin wird in (3.15) der Betrag des einlaufenden Teilchenflusses gebraucht. Letzterer ergibt sich als Erwartungswert des Stromdichte-Operators[49]

$$\underline{K} := \frac{1}{2m} \left(|\underline{r}\rangle\langle\underline{r}|\, \underline{p} + \underline{p}\, |\underline{r}\rangle\langle\underline{r}|\right)$$

zu

$$\underline{j}_0 = \mathrm{Tr}\left(|\underline{p}\rangle\langle\underline{p}|\, \underline{K}\right) = \frac{1}{m L^3}\, \underline{p}$$

Der Betrag hiervon sowie (3.17) in (3.15) eingesetzt liefern

$$(3.18) \qquad \sigma(\underline{p}') = \frac{m}{p'T}\left(\frac{L^2}{2\pi\hbar}\right)^2 \sum_{k',k} |\langle k',\underline{p}'| U_W(T,0)\, U_T(0,t_1) |k,\underline{p}\rangle|^2$$

In (3.18) wird zunächst das Auftauchen der willkürlichen Quantisierungslänge L als störend empfunden. Jedoch wird sich zeigen, daß der Wert des Matrixelements gerade in der Weise von L abhängt, daß der differentielle Streuquerschnitt $\sigma(\underline{p}')$ insgesamt unabhängig von L ist.

Üblicherweise wird die Zeitdauer T der Wechselwirkung als groß auf allen relevanten Zeitskalen des Targets angesehen, was aufgrund der den ganzen Ortsraum erfüllenden Projektilzustände $|\underline{p}\rangle$ plausibel erscheint. Sicherlich existiert aber auch eine obere Schranke, z.B. in der Lebensdauer der experimentellen Anordnung. Der oft gewählte Ausweg[41], einen Grenzübergang $T \to \infty$ durchzuführen, stellt daher eine Idealisierung dar. Für das vorliegende Modell (siehe Abschnitt 4.2.) wurde T so hoch angesetzt, wie es aus praktischen Gründen möglich war.

Obwohl im Ansatz (3.11) verwendet, taucht der Meßzeitpunkt t_2 im Ergebnis (3.18) nicht mehr auf. Dies erklärt sich dadurch, daß im Zeitintervall $[T,t_2]$ keine Übergänge im Projektil-Impulsraum mehr stattfinden, und was in dieser Zeit mit den Targetzuständen passiert, ist ohnehin nicht Gegenstand der Untersuchung. Dagegen ist der Anfangszeitpunkt t_1 durchaus ein wesentlicher Parameter für den Streuquerschnitt, da die im Intervall $[t_1,0]$ durchgemachte Zeitentwicklung des Targets für sein Streuverhalten sicherlich von Bedeutung ist. Auf die Wahl von t_1 muß daher später noch einmal eingegangen werden.

Die Diskussion in den folgenden Abschnitten wird allein auf dem in (3.18) angegebenen Streuquerschnitt pro Impulsraum-Volumenelement aufbauen. Die Umrechnung auf einen Streuquerschnitt pro Energieintervall und Raumwinkelelement ist nach Einführung von Polarkoordinaten im Impulsraum immer möglich, bietet aber keine Vorteile, da sich die Gesamtenergie des Systems nur im Spezialfall eines zeitunabhängigen Target-Hamilton-Operators H_T als Konstante der Bewegung erweist.

3.4. Entwicklung des Streuquerschnitts bis zu Termen niedrigster Ordnung in der Wechselwirkung

Ist in (3.1) der Wechselwirkungs-Operator W klein gegenüber dem Target-Hamilton-Operator $H_T(t)$ (die Berechtigung des Begriffes "klein" sollte durch einen Vergleich von Matrixelementen nachgeprüft werden), dann kann durch Abbruch der Reihe in (3.5) nach endlich vielen Summanden eine brauchbare Näherungslösung für den Streuquerschnitt in (3.18) gewonnen werden. In der Literatur wird üblicherweise die Mitnahme von n Termen aus der Summe in (3.5) als n-te Bornsche Näherung bezeichnet.

Die für später geplante Verwendung von (B.1) als Ansatz für den Wechselwirkungs-Operator W rechtfertigt die Beschränkung auf die erste Bornsche Näherung[41]. Deshalb wird anstelle von (3.5) der Näherungsausdruck

$$U_W(T,0) = \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar}\int_0^T dt\; U_T^+(t,0)\; U_P^+(t,0)\; W\; U_P(t,0)\; U_T(t,0) \tag{3.19}$$

zur Weiterverarbeitung von (3.18) eingesetzt. Es folgt damit

$$\sigma(\underline{p}') = \frac{m}{p'T}\left(\frac{L^2}{2\pi\hbar}\right)^3 \sum_{k'_i k} p_k \left| \langle k',\underline{p}'|\; U_T(0,t_1)\; |k,\underline{p}\rangle + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{i\hbar}\int dt\; \langle k',\underline{p}'|\; U_T^+(t,0)\; U_P^+(t,0)\; W\; U_P(t,0)\; U_T(t,t_1)\; |k,\underline{p}\rangle \right|^2$$

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt festgelegt, soll nur der Fall $\underline{p}' \neq \underline{p}$ weiterverfolgt werden. Der erste Summand im Absolutquadrat der letzten Gleichung fällt dann heraus. Im zweiten Summanden vertauschen alle Zeitentwicklungs-Operatoren mit Index "P" mit allen mit Index "T", und wegen (3.4) folgt weiter

$$\sigma(\underline{p}') = \frac{m}{p'T\hbar^2}\left(\frac{L^2}{2\pi\hbar}\right)^3 \sum_{k'_i k} p_k$$
$$\left| \int_0^T dt\; \langle k',\underline{p}'|\; U_T^+(t,0)\; W\; U_T(t,t_1)\; |k,\underline{p}\rangle\; e^{\frac{i}{\hbar}\frac{p'^2-p^2}{2m}t} \right|^2 \tag{3.20}$$

An dieser Stelle bietet es sich an, zunächst den in allen einschlägigen Lehrbüchern zugrundegelegten Spezialfall eines zeitunabhängigen Operators H_T zu betrachten. Für $\partial H_T/\partial t = 0$ ist mit (3.3)

$$U_T(t',t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_T (t'-t)}$$

Die Wahl eines Anfangszustands $\varrho(t_1)$, der in der Darstellung der Eigenvektoren von H_T diagonal ist, z.B. der kanonische Zustand

$$\varrho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_T} = \frac{1}{Z} \sum_k e^{-\beta E_k} |k><k|$$

mit $Z := \sum_k e^{-\beta E_k}$ (Zustandssumme) und $H_T |k> = E_k |k>$

führt auf einen Streuquerschnitt der Form

$$(3.21) \qquad \sigma(\underline{p}') \propto \sum_{k',k} p_k \left| <k',\underline{p}'| W |k,\underline{p}> \int_0^T dt\, e^{\frac{i}{\hbar}\left(\frac{\underline{p}'^2 - \underline{p}^2}{2m} + E_{k'} - E_k\right)t} \right|^2$$

Im Grenzfall $T \to \infty$ entspricht das Zeitintegral in (3.21) der Fourier-Darstellung einer Deltafunktion, die die Erhaltung der Gesamtenergie des Systems

$$E_k + \frac{\underline{p}^2}{2m} = E_{k'} + \frac{\underline{p}'^2}{2m}$$

sicherstellt. (3.21) ist in Übereinstimmung mit den in Standard-Lehrbüchern[41] auf anderen Wegen erhaltenen Ergebnissen. Die Diskussion bei (2.5) behandelt genau diesen Fall.

3.5. Einbeziehung des Neutronenspins

Um Schreibarbeit zu sparen, wurden Projektilzustände bisher nur in einem von den Eigenvektoren $|\underline{p}>$ des Impulses aufgespannten Hilbertraum dargestellt.

Ein vollständiger Satz kommutierender Observabler für Neutronen als Projektile muß aber in jedem Fall auch Spinobservable enthalten, denn auch der Ansatz für den Wechselwirkungs-Operator W enthält Spinanteile (vergleiche (B.1)).

Sei $\underline{S} := (S_x, S_y, S_z)$ der Operator des Neutronenspins, dann existieren aufgrund der Kommutatorrelation $[\underline{S}^2, S_z] = 0$ simultane Eigenvektoren $|\mu>$ zu $\underline{S}^2$ und S_z. Neutronen sind "Spin 1/2 - Teil-

chen", das bedeutet

$$\underline{S}^2 \,|\mu\rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\,|\mu\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2\,|\mu\rangle$$
$$S_z\,|\mu\rangle = \mu\hbar\,|\mu\rangle \qquad \text{mit} \quad \mu = \pm\frac{1}{2} \tag{3.22}$$

Da der Eigenwert von $\underline{S}^2$ stets derselbe ist, genügt die Angabe der Zahl μ, um einen Spinzustand vollständig zu charakterisieren.

Als neue Basis im Raum der Projektilzustände wird von nun an die Menge der Vektoren $|\underline{p},\mu\rangle$ verwendet, wobei $\mu = \pm 1/2$ ist, und $\underline{p}$ durch (3.10) festgelegt wird.

Die entsprechende Erweiterung der in Abschnitt 3.2. begonnenen Diskussion stellt kein wesentliches Problem dar: Für den zum Zeitpunkt t_1 präparierten Anfangszustand $\varrho(t_1)$ wird anstelle von (3.7) geschrieben

$$\varrho(t_1) := |\underline{p}\rangle\langle\underline{p}| \otimes \sum_k p_k\,|k\rangle\langle k| \otimes \sum_\mu p_\mu\,|\mu\rangle\langle\mu| =:$$
$$=: \sum_{k,\mu} p_k\,p_\mu\,|k,\underline{p},\mu\rangle\langle k,\underline{p},\mu| \tag{3.23}$$
$$\text{mit } p_{-1/2},\ p_{1/2} \in [0,1] \qquad \text{und } p_{-1/2} + p_{1/2} = 1$$

Die Einstrahlung unpolarisierter Neutronen kann in (3.23) durch die Wahl $p_{-1/2} = p_{1/2} = 1/2$ dargestellt werden.

In dem so erweiterten Streumodell kann zum Zeitpunkt t_2 neben der Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Projektilimpulse auch die des Projektilspins gemessen werden. Dies erfordert in Analogie zu (3.11) die Berechnung einer simultanen Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w_2(\underline{p}',\mu') := \langle\delta(\underline{p}'-\underline{p})\,\delta(\mu'-S_z)\rangle =$$
$$= \mathrm{Tr}\,(\varrho(t_2)\,\delta(\underline{p}'-\underline{p})\,\delta(\mu'-S_z)) \tag{3.24}$$

Wird jedoch auf eine Analyse nach Spinzuständen verzichtet, dann ist nach wie vor auszurechnen

(3.25) $$w_1(\underline{p}') = \langle \delta(\underline{p}'-\underline{P}) \rangle = \mathrm{Tr}\ (\varrho(t_2)\ \delta(\underline{p}'-\underline{P}))$$

wobei sich die Spurbildung nun aber - ebenso wie in (3.24) - auch über den Spinraum der Projektile erstrecken muß.

Da die meisten Streuexperimente die rückgestreuten Neutronen allein nach ihrer Impulsverteilung untersuchen, wird im folgenden (3.25) weiterverwendet. Dies stellt keine wesentliche Einschränkung dar, denn es zeigt sich, daß die aus (3.24) abgeleiteten Ergebnisse aus den später hier angegebenen durch Weglassen der Summation über μ' folgen.

Statt (3.14) ergibt sich mit Hilfe von (3.25) als Wahrscheinlichkeitsdichte für den Projektilimpuls

(3.26) $$w_1(\underline{p}') = \sum_{\mu',\mu} p_\mu \sum_{k',k} p_k \sum_{\underline{P}''} |\langle k',\underline{p}',\mu'| U_W(T,0)\ U_T(0,t_1)\ |k,\underline{p},\mu\rangle|^2\ \delta(\underline{p}'-\underline{p}'')$$

(3.26) liefert einen differentiellen Streuquerschnitt pro Impulsraum-Volumenelement

(3.27) $$\sigma(\underline{p}') = \frac{m}{\rho T}\left(\frac{L^2}{2\pi\hbar}\right)^3 \sum_{\mu',\mu} p_\mu \sum_{k',k} p_k |\langle k',\underline{p}',\mu'| U_W(T,0)\ U_T(0,t_1)\ |k,\underline{p},\mu\rangle|^2$$

und in erster Bornscher Näherung wird hieraus

(3.28) $$\sigma(\underline{p}') = \frac{m}{\rho T \hbar^2}\left(\frac{L^2}{2\pi\hbar}\right)^3 \sum_{\mu',\mu} p_\mu \sum_{k',k} p_k \left| \int_0^T dt\ \langle k',\underline{p}',\mu'| U_T^+(t,0)\ W\ U_T(t,t_1)\ |k,\underline{p},\mu\rangle\ e^{\frac{i}{\hbar}\left(\frac{p'^2}{2m}-\frac{p^2}{2m}\right)t} \right|^2$$

Für die formale Struktur der in (3.26)-(3.28) verwendeten Zeitentwicklungs-Operatoren bleiben (3.3) (für $U_T(t',t)$) und (3.5) mit (3.6) (für $U_W(T,0)$) unverändert gültig.

3.6. Kohärenter und inkohärenter Streuquerschnitt

(3.28) soll im folgenden spezialisiert werden in Hinblick auf die Beschreibung des Streuvorgangs von Neutronen an einem Molekülkristall.

Der Hamilton-Operator $H_T(t)$ eines Molekülkristalls lautet in der Einteilchen-Näherung (vergleiche (2.1))

$$(3.29) \qquad H_T(t) = \sum_{\ell=1}^{N} H(\ell;t)$$

mit $[H(\ell';t'),H(\ell,t)] = 0$ für alle $\ell' \neq \ell$ und alle t',t

da alle Wechselwirkungen zwischen den durch den Index ℓ abgezählten Molekülen vernachlässigt werden. Die Zeitabhängigkeiten der Operatoren $H(\ell;t)$ soll durch die Einwirkung anderer Gitterfreiheitsgrade zustande kommen, die für die Streuung keine Rolle spielen.

Aus (3.3) und (3.29) folgt für die Struktur des $H_T(t)$ zugeordneten Zeitentwicklungs-Operators $U_T(t',t)$

$$(3.30) \qquad U_T(t',t) = \prod_{\ell=1}^{N} U(\ell;t',t)$$

mit $[U(\ell';t',t),U(\ell;t',t)] = 0$ für alle $\ell' \neq \ell$

Wird zu irgendeinem Zeitpunkt t ein Targetzustand $\varrho(t)$ in Form eines Produktes aus Einmolekülzuständen $\varrho(\ell;t)$ präpariert und danach der durch $U_T(t',t)$ aus (3.30) beschriebenen Zeitentwicklung unterworfen, dann behält der Targetzustand die ihm einmal aufgezwungene Produktstruktur für alle Zeiten bei:

$$\varrho(t') = \prod_{\ell=1}^{N} U(\ell;t',t)\, \varrho(\ell;t)\, U^{+}(\ell;t',t) \qquad \text{für alle } t'$$

Genau dieser Fall soll für das untersuchte Streumodell zugrundegelegt werden. Statt (3.23) muß nun geschrieben werden

$$(3.31) \qquad \varrho(t_1) = \sum_{\mu,\nu} p_{\underline{k}}\, p_{\mu}\, |\underline{k},\underline{p},\mu><\underline{k},\underline{p},\mu|$$

mit $|\underline{k}\rangle := \prod_{\ell=1}^{N} |k_\ell(\ell)\rangle$ und $p_{\underline{k}} := \prod_{\ell=1}^{N} p_{k_\ell}(\ell)$

wobei sich die mit ℓ indizierten Symbole dadurch erklären, daß der präparierte Anfangszustand $\varrho(\ell;t_1)$ des ℓ-ten Moleküls

$$\varrho(\ell;t_1) = \sum_{k_\ell} p_{k_\ell}(\ell)\, |k_\ell(\ell)\rangle\langle k_\ell(\ell)| \tag{3.32}$$

lauten soll. Auch die in (3.14) zwecks Ausführung der Spuroperation eingeführten Vektoren $|k'\rangle$ dürfen ohne weiteren Verlust an Allgemeinheit als Produkte aus Einteilchen-Zustandsvektoren angesetzt werden:

$$|k'\rangle \longmapsto |\underline{k}'\rangle := \prod_{\ell=1}^{N} |k'_\ell(\ell)\rangle \tag{3.33}$$

Weiterhin sollen die Projektile immer nur mit einem Molekül des Targets wechselwirken können (und nicht etwa mit mehreren gleichzeitig). Dies bedeutet für den Operator W:

$$W = \sum_{\ell=1}^{N} W(\ell) \quad \text{mit} \quad [W(\ell'),W(\ell)] = 0 \quad \text{für alle } \ell',\ell \tag{3.34}$$

(3.34) ist für den in (B.1) angegebenen Wechselwirkungs-Operator zwischen Neutronen und Protonen mit Sicherheit erfüllt.

Einsetzen von (3.30), (3.31), (3.33) und (3.34) in (3.28) liefert

$$\sigma(\underline{p}') = \frac{m}{\rho T \hbar^2} \left(\frac{L^2}{2\pi\hbar}\right)^3 \sum_{\mu',\mu} p_\mu \sum_{\underline{k}',\underline{k}} p_{\underline{k}} \left| \sum_{\ell=1}^{N} \left(\prod_{m\neq\ell}^{N} \langle k'_m(m)|k_m(m)\rangle \right) I(k',k,\ell) \right|^2 \tag{3.35}$$

nach Einführung der Abkürzung

$$I(k',k,\ell) := \int_0^T dt\, \langle k'_\ell(\ell),\underline{p}',\mu'|\, U^+(\ell;t,0)\, W(\ell)\, U(\ell;t,t_1)\, |k_\ell(\ell),\underline{p},\mu\rangle\, e^{\frac{i}{\hbar}\frac{p'^2-p^2}{2m}t} \tag{3.36}$$

Um die folgende Argumentation nicht mit unnötig viel Schreibarbeit zu belasten, wird im folgenden zunächst nur der in (3.35) enthaltene Ausdruck

$$\sum_{\underline{k}'} \left| \sum_{\ell=1}^{N} \left(\prod_{m\neq\ell}^{N} \langle k'_m(m) | k_m(m) \rangle \right) I(k',k,\ell) \right.$$

untersucht. Da im Absolutquadrat ein (N-1)-faches Produkt aus Kroneckerschen Deltasymbolen auftaucht, liegt eine Zerlegung der Summe über $\underline{k}'$ in einen Term mit $\underline{k}' = \underline{k}$ und die Restsumme für $\underline{k}' \neq \underline{k}$ nahe. Es folgt dann für den obigen Ausdruck

$$\left| \sum_{\ell=1}^{N} I(k,k,\ell) \right|^2 + \sum_{\underline{k}'\neq\underline{k}} \left| \sum_{\ell=1}^{N} \left(\prod_{m\neq\ell}^{N} \delta_{k'_m,k_m} \right) I(k',k,\ell) \right|^2$$

Offensichtlich verschwindet hier der zweite Summand nur dann nicht, wenn sich die Produktzustände $|\underline{k}'\rangle$ und $|\underline{k}\rangle$ in genau einem Faktor unterscheiden, z.B. dem n-ten. Deshalb kann geschrieben werden

$$\left| \sum_{\ell=1}^{N} I(k,k,\ell) \right|^2 + \sum_{n=1}^{N} \sum_{k'_n\neq k_n} \left| \sum_{\ell=1}^{N} \left(\prod_{m\neq\ell}^{N} \delta_{k'_m,k_m} \right) I(k',k,\ell) \right|^2 =$$

$$= \left| \sum_{\ell=1}^{N} I(k,k,\ell) \right|^2 + \sum_{n=1}^{N} \sum_{k'_n\neq k_n} \left| I(k',k,n) \right|^2$$

Unter Weiterverwendung der in (3.36) definierten Abkürzung folgt daher für den differentiellen Streuquerschnitt aus (3.35)

$$\sigma(\underline{p}') = \frac{m}{p'\hbar^2} \left(\frac{L^2}{2\pi\hbar} \right)^3 \sum_{\mu',\mu} p_\mu \sum_{\underline{k}} p_{\underline{k}} \left\{ \left| \sum_{\ell=1}^{N} I(k,k,\ell) \right|^2 + \sum_{\ell=1}^{N} \sum_{k'_\ell\neq k_\ell} \left| I(k',k,\ell) \right|^2 \right\} \tag{3.37}$$

Wie aus (3.36) ersichtlich ist, stellt $I(k',k,\ell)$ bzw. $I(k,k,\ell)$ den Beitrag des ℓ-ten Moleküls zum Streuvorgang dar. Diese "Streuamplitude", wie sie im folgenden genannt wird, hat zwei verschiedene Möglichkeiten, in den Streuquerschnitt $\sigma(\underline{p}')$ einzugehen:

Der erste Summand in der geschweiften Klammer von (3.37) verlangt die Addition aller komplexen Größen $I(k,k,\ell)$ und danach die

Bildung des Absolutquadrates des Ergebnisses. Im zweiten Summanden ist die Reihenfolge gerade umgekehrt. Aufgrund der Erkenntnis, daß im ersten Term Beträge und Phasen der $I(k,k,\ell)$ eine Rolle spielen, im zweiten Term dagegen nur deren Beträge, haben sich die Namen kohärenter Streuquerschnitt $\sigma_c(\underline{p}')$ und inkohärenter Streuquerschnitt $\sigma_i(\underline{p}')$ eingebürgert:

$$(3.38) \qquad \sigma_c(\underline{p}') := \frac{m}{\rho T \hbar^2} \left(\frac{L^2}{2\pi\hbar} \right)^3 \sum_{\mu',\mu} p_\mu \sum_{\underline{k}} p_{\underline{k}} \left| \sum_{\ell=1}^{N} I(k,k,\ell) \right|^2$$

$$(3.39) \qquad \sigma_i(\underline{p}') := \frac{m}{\rho T \hbar^2} \left(\frac{L^2}{2\pi\hbar} \right)^3 \sum_{\mu',\mu} p_\mu \sum_{\underline{k}} p_{\underline{k}} \sum_{\ell=1}^{N} \sum_{k'_\ell \neq k_\ell} |I(k',k,\ell)|^2$$

Die in (3.38) und (3.39) eingeführten Begriffe stützen sich auf qualitative Argumente, mit denen Feynman[42] eines der Grundprinzipien der Quantenmechanik erläutert: Die Summation der Streuamplituden $I(k,k,\ell)$ in $\sigma_c(\underline{p}')$ beruht auf der grundsätzlichen Unmöglichkeit zu entscheiden, welches der N Moleküle - die ja laut (3.36) für $k' = k$ ihren Zustand nicht ändern - ein im Detektor registriertes Projektil gestreut hat. Das Gegenteil ist der Fall bei den Amplituden $I(k',k,\ell)$ mit $k' \neq k$. Hier hat das ℓ-te Molekül einen Übergang durchgemacht, ist somit als das streuende Molekül erkennbar geworden, und deshalb sind die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Prozesse anstelle der Amplituden zu addieren.

Weitere Konsequenzen dieser Begriffsbildung werden deutlich nach der in (3.38) vorgenommenen Aufspaltung

$$(3.40) \qquad \begin{aligned} &\left| \sum_{\ell=1}^{N} I(k,k,\ell) \right|^2 = \\ &\sum_{\ell=1}^{N} \left| I(k,k,\ell) \right|^2 + \sum_{\ell=1}^{N} \sum_{n \neq \ell}^{N} I^*(k,k,n)\, I(k,k,\ell) \end{aligned}$$

Offensichtlich gehen in den kohärenten Streuquerschnitt in Form der Produkte $I^*(k,k,n)\, I(k,k,\ell)$ für $n \neq \ell$ Korrelationen zwischen den Zuständen verschiedener Moleküle ein. Diese in irgendeiner Weise zu erfassen, liegt jedoch völlig außerhalb der Reichweite einer Behandlung des Targets im Einteilchenbild, die mit (3.29) begonnen wurde und in der vorliegenden Arbeit stets zugrundegelegt wird. Im Bereich des Möglichen liegt höchstens die

Untersuchung des inkohärenten Streuquerschnitts $\sigma_i(\underline{p}')$ in (3.39), der, seinem Namen entsprechend, noch um den ersten Summanden auf der rechten Seite von (3.40) ergänzt werden könnte.

Vor der als nächster Schritt geplanten Verknüpfung der in diesem und im vorhergehenden Kapitel entwickelten Konzepte sollte (3.39) noch einer weiteren Umformung unterzogen werden. Wegen

$$\sum_{\underline{k}} p_{\underline{k}} = \sum_{k_1} p_{k_1}(1) \ \ldots \ \sum_{k_N} p_{k_N}(N)$$

kann der inkohärente Streuquerschnitt auch geschrieben werden als

$$\sigma_i(\underline{p}') = \frac{m}{\hbar^2 k_i^2} \left(\frac{L^2}{2\pi}\right)^3 \sum_{\ell=1}^{N} \sum_{\mu \neq \mu'} p_{\mu} \sum_{k_\ell} p_{k_\ell}(\ell) \sum_{k'_\ell \neq k_\ell} |I(k',k,\ell)|^2 \tag{3.41}$$

Aus (3.41) sind zwei wichtige Dinge ablesbar:

- Der inkohärente Streuquerschnitt entsteht durch Aufsummation positiver Größen, von denen jede einem einzelnen Molekül des Festkörpers zugeordnet werden kann. Es gibt keine Interferenzeffekte, die einen Einzelmolekül-Anteil zum Streuquerschnitt wieder "weginterferieren" könnten.

- Streuamplituden $I(k',k,\ell)$ mit $k' \neq k$, die zu einer Änderung eines Molekülzustands gehören, gehen zwangsläufig nur in den inkohärenten Streuquerschnitt ein.

Wenn es also gelingt, mit Hilfe von (3.36) - nach Einsetzen einer Zeitentwicklung $U(\ell;t,t_1)$ bzw. $U(\ell;t,0)$ sowie eines Wechselwirkungs-Operators W - Streuamplituden für derartige "inelastische Übergänge" auszurechnen, dann erfordert es nur noch eine Absolutquadratbildung und nachher eine Summation, um den vollständigen inkohärenten Streuquerschnitt $\sigma_i(\underline{p}')$ in der Formulierung (3.41) zu erhalten.

4. ERGEBNISSE DER RECHNERSIMULATIONEN

Das folgende Kapitel wird die allgemeinen Rechnungen zum Neutronen-Streuquerschnitt aus Kapitel 3 anwenden auf das in Kapitel 2 vorgestellte Modell für die Einteilchen-Rotationsdynamik eines CH_3-Moleküls. Dabei wird auch auf die in den Anhängen A und B zusammengefaßten Überlegungen zur Struktur der Molekülzustände und die daraus sich ergebenden Matrixelemente des Neutron-Proton-Wechselwirkungs-Operators zurückgegriffen.

4.1. Der inkohärente Neutronen-Streuquerschnitt

Die im folgenden durchgeführten Umformungen bauen auf dem in (3.41) notierten Ausdruck für den vollständigen inkohärenten Streuquerschnitt auf. Zusätzlich wird eingebracht, daß

- der Streuquerschnitt für den experimentell am häufigsten verwirklichten Fall der Einstrahlung unpolarisierter Neutronen berechnet werden soll, und daß

- der Wechselwirkungs-Operator W in (3.36) von der in (B.1) angegebenen Gestalt sein soll, so daß seine partiellen Matrixelemente bezüglich der Neutronenimpuls-Eigenvektoren entsprechend (B.2) ausgerechnet werden können.

Damit ergibt sich

$$(4.1) \qquad \sigma_i(\underline{p}') = \frac{1}{2} \frac{m}{p\hbar^2} (2\pi\hbar)^{-3} \sum_{\ell=1}^{N} \chi_\ell(\underline{p}')$$

$$(4.2) \qquad \chi_\ell(\underline{p}') := \frac{1}{T} \sum_{\mu',\mu} \sum_{k_\ell} p_{k_\ell}(\ell) \sum_{k'_\ell \neq k_\ell} |I(k',k,\ell)|^2$$

$$(4.3) \qquad I(k',k,\ell) :=$$

$$:= \int_0^T dt \, \langle k'_\ell(\ell),\mu' | \, U^+(\ell;t,0) \, \bar{W}(\ell) \, U(\ell;t,t_1) \, | k_\ell(\ell),\mu \rangle \, e^{\frac{i}{\hbar}\left(\frac{p'^2}{2m} - \frac{p^2}{2m}\right)t}$$

$\bar{W}(\ell)$ ist entsprechend (B.3) definiert, wobei die Spin- und Ortsoperatoren neben dem Index γ zum Abzählen der Protonen innerhalb eines Moleküls auch mit dem Molekülindex ℓ versehen sein müssen.

Um Schreibarbeit zu sparen, wird für den Beitrag eines Einzelmoleküls zum inkohärenten Streuquerschnitt die Größe

$$\chi(\underline{p}') := \frac{1}{T} \sum_{\mu',\mu} \sum_{k} p_k \sum_{k'+k} |I(k',k)|^2 \tag{4.4}$$

studiert mit den Abkürzungen

$$I(k',k) := \int_0^T dt \, \langle k',\mu'| \, U^+(t,0) \, \bar{W} \, U(t,t_1) \, |k,\mu\rangle \, e^{-i\omega t} \tag{4.5}$$

$$\omega := \frac{1}{2mh} \, (\underline{p}'^2 - \underline{p}^2) \tag{4.6}$$

Der Zeitentwicklungs-Operator U in (4.5) soll die Dynamik des in Kapitel 2 diskutierten Modells beschreiben. Sein zugeordneter Hamilton-Operator

$$H(t) = \frac{1}{2J} \, L^2 + V_0 \cos 3(\phi - \alpha(t)) \tag{4.7}$$

wirkt allein auf die Rotationsanteile der Molekülzustände und läßt die Spin-Vibrationsanteile (vergleiche (A.11)) unbeeinflußt. Die Folge davon ist, daß die Berechnungen in Anhang B zu den Matrixelementen des Operators W in vollem Umfang hier verwendet werden können, sofern anstelle von (B.12) zwecks Verwendung in Tab.3 definiert wird

$$f_i \longmapsto f_i(t) := \langle n'\Gamma'| \, U^+_{n\Gamma}(t,0) \, F_i \, U_{n\Gamma}(t,t_1) \, |n\Gamma\rangle \tag{4.8}$$

Die in (4.8) durchgeführte Indizierung der Zeitentwicklungs-Operatoren trägt den Besonderheiten des dynamischen Modells und der darauf aufbauenden Rechnersimulation in der folgenden Weise Rechnung:

- Wegen der umkehrbar eindeutigen Zuordnung von Molekülzustand und Hamilton-Operator (vergleiche Abschnitt 2.7.) benötigen die Zeitentwicklungs-Operatoren in (4.8) eine Kennzeichnung, die auf den zugehörigen Molekülzustand hinweist.

- Die Simulationen, deren Ergebnisse in den weiteren Abschnitten dieses Kapitels diskutiert werden sollen, begannen mit der

Präparation eines Eigenvektors $|0\Gamma>$ von H_0 aus (1.10) als Rotationsanteil des Molekülzustands zum Startzeitpunkt t_1. Zur Zeit t liegt dann der Rotationszustand $U_{0\Gamma}(t,t_1)|0\Gamma>$ vor.

- Auf beiden Seiten des Operators F_i in (4.8) muß derselbe Zeitentwicklungs-Operator auftauchen. Dies folgt aus der allgemeinen Behandlung in Kapitel 3. Der Bra-Vektor $<n'\Gamma'|$ in (4.8) hat nichts mit der wirklichen Dynamik des Moleküls zu tun, sondern stammt aus der in (3.25) benötigten Spuroperation, die im Rotationsraum insbesondere in der Eigenbasis des Operators H_0 durchgeführt werden kann.

Die Rechnung mit reinen Molekülzuständen erspart die Summation in (3.32), auch von der Summe über k in (4.4) bleibt nur ein einziger Summand - der zu $p_k = 1$ - übrig.

Nach diesen Bemerkungen lassen sich (4.4) und (4.5) nun schreiben als

$$\chi(\underline{p}') = \frac{1}{T} \sum_{\mu',\mu} \sum_{(n'\Gamma')}{}' |I(n'\Gamma',0\Gamma)|^2 \tag{4.9}$$

$$I(n'\Gamma',0\Gamma) \propto \int_0^T dt\, f_i(t)\, e^{-i\omega t} \tag{4.10}$$

mit $f_i(t)$ aus (4.8) für $n = 0$. Der Strich an der Summe in (4.9) soll darauf hinweisen, daß die Absolutquadrate solcher Streuamplituden addiert werden, die zu verschiedenen Molekülzuständen gehören (die Rotationsanteile können trotzdem identisch sein). Der Operator F_i in (4.8) sowie die Neutronen-Spinquantenzahlen μ' und μ in (4.5) sind so zu wählen, wie es Tab.3 für einen bestimmten Übergang vorschreibt. Das zugehörige Matrixelelment $f_i(t)$ wird dann in (4.10) eingesetzt. Um (4.10) zu einer Gleichung zu machen, ist der benötigte Proportionalitätsfaktor aus Tab.3 zu entnehmen.

4.2. Weitere Näherungen

Zwar kann die Rechnersimulation zeitabhängige Zustandsvektoren $U_{n\Gamma}(t,t_1)|n\Gamma>$ und $<n'\Gamma'|U^{+}_{n\Gamma}(t,0)$ liefern, doch dürfte die verhältnismäßig komplizierte Struktur der Operatoren F_i in (B.10) noch erhebliche Schwierigkeiten bereiten. Zudem sollte besser der näher an der Wirklichkeit liegende Fall des Vorliegens einer Pulverprobe anstelle eines Einkristalls als Target zugrundegelegt werden. Dies verlangt eine Integration der Streuquerschnitts[43] über die in Fig.13 eingeführten Winkel α und ϑ, nach der als einzige relevante Variable für den inkohärenten Streuquerschnitt die Änderung $\hbar\omega$ (mit ω aus (4.6)) der kinetischen Energie der Neutronen übrig bleibt. Die interessierende Größe lautet daher:

$$(4.11) \qquad \sigma(\omega) := \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\alpha \; \sigma_i(\underline{p}')$$

Ausgehend von der Annahme, daß für das Energiespektrum $\sigma(\omega)$ der rückgestreuten Neutronen die spezielle Form der Operatoren F_i wenig, die Dynamik der Molekülzustände dagegen große Bedeutung hat, liegt es nahe, die F_i näherungsweise durch möglichst einfache, von α und ϑ unabhängige Operatoren zu ersetzen. Damit erübrigt sich dann auch die Pulvermittelung.

Das weitere Vorgehen beruht auf den Substitutionen

$$(4.12) \qquad \begin{aligned} (F_i &\longmapsto \mathbb{1}) \\ F_2 &\longmapsto e^{+i\phi} \\ F_3 &\longmapsto e^{-i\phi} \end{aligned}$$

Die in (4.12) durch einen Pfeil verbundenen Operatoren besitzen jeweils dieselbe Symmetrie unter der Punktgruppe C_3. Nur unter dieser Voraussetzung darf die Näherung mit Aussicht auf Erfolg verwendet werden, denn die Symmetrie der Operatoren F_i in (B.10) unter C_3 wird von den Spin-Vibrationsanteilen der vollständigen Molekülzustände erzeugt. Eine Nichtbeachtung dieses Zusammenhangs hätte z.B. das Verschwinden weiterer Matrixelemente in Tab.3 zur Folge.

Die erste Gleichung in (4.12) wurde in Klammern gesetzt, da hier die Näherung jede Zeitabhängigkeit zerstören würde. Es ist

$$f_1 := \langle n'\Gamma' | U^{+}_{n\Gamma}(t,0) \, \mathbb{1} \, U_{n\Gamma}(t,t_1) | n\Gamma \rangle =$$

$$= \langle n'\Gamma' | U_{n\Gamma}(0,t_1) | n\Gamma \rangle \quad \text{unabhängig von } t$$

Als besser geeigneter A-symmetrischer Operator unter C_3, der nicht mit den Zeitentwicklungs-Operatoren vertauscht, käme $\exp(\pm 3i\Phi)$ in Frage. Da aber unter den unendlich vielen Übergängen, die (4.9) zu berechnen fordert, ohnehin nur endlich viele berücksichtigt werden können, und da ferner - wie in Kapitel 2 diskutiert wurde - in erster Linie Übergänge innerhalb eines Librationsmultipletts interessieren, die zwangsläufig mit einer Symmetrieänderung verbunden sind und somit von $\exp(\pm 3i\Phi)$ nicht vermittelt werden können, wurden derartige Versuche zurückgestellt.

Bereits in Abschnitt 2.6. wurde betont, daß aufgrund der Erhaltung der Symmetrie der Rotationszustände über der Zeit mit einem Satz von Drehimpuls-Amplituden gleichzeitig drei reine Zustände zu verschiedenen Symmetrien simuliert werden können. Die Beschränkung auf reine Zustände fordert drei verschiedene Käfige, und somit sind auch drei verschiedene Moleküle in der Simulation. Dieser Vorteil wurde in allen hier vorgestellten Rechnungen genutzt. Die zum Startzeitpunkt t_1 eingegebenen Rotationszustände waren $|0A\rangle$, $|0E^a\rangle$ und $|0E^b\rangle$, die Simulation erzeugt aus ihnen die drei zeitabhängigen Vektoren

(4.13) $\quad U_{0A}(t,t_1) \, |0A\rangle \quad U_{0E^a}(t,t_1) \, |0E^a\rangle \quad U_{0E^b}(t,t_1) \, |0E^b\rangle$

im Prinzip für beliebiges t. Um den von (4.9) gegebenen Auftrag zu erfüllen, sollten - unter Beachtung von (4.8) und (4.10) - noch unendlich viele zeitabhängige Bra-Vektoren

$$\langle n'\Gamma' | U^{+}_{0A}(t,0) \quad \langle n'\Gamma' | U^{+}_{0E^a}(t,0) \quad \langle n'\Gamma' | U^{+}_{0E^b}(t,0)$$

simuliert werden. Natürlich ist es notwendig, sich auf endlich

viele Endzustände zu beschränken, und zwar am besten auf die, die voraussichtlich den größten Beitrag zum Streuquerschnitt liefern. Betrachtet wurden daher die sechs zeitabhängigen Amplituden

$$
\begin{aligned}
&\langle nE^a| \, U^+_{0A}(t,0)\, e^{-i\Phi}\, U_{0A}(t,t_1) \, |0A\rangle \\
&\langle nE^b| \, U^+_{0A}(t,0)\, e^{+i\Phi}\, U_{0A}(t,t_1) \, |0A\rangle \\
&\langle nA| \, U^+_{0E^a}(t,0)\, e^{+i\Phi}\, U_{0E^a}(t,t_1) \, |0E^a\rangle \\
&\langle nE^b| \, U^+_{0E^a}(t,0)\, e^{-i\Phi}\, U_{0E^a}(t,t_1) \, |0E^a\rangle \\
&\langle nA| \, U^+_{0E^b}(t,0)\, e^{-i\Phi}\, U_{0E^b}(t,t_1) \, |0E^b\rangle \\
&\langle nE^a| \, U^+_{0E^b}(t,0)\, e^{+i\Phi}\, U_{0E^b}(t,t_1) \, |0E^b\rangle
\end{aligned}
\qquad (4.14)
$$

jeweils für n = 0,...,4. Der Grund für diese Auswahl liegt in der Annahme, daß für nicht zu große Zeiten t z.B. der Vektor $\exp(-i\Phi)\, U_{0A}(t,t_1)\, |0A\rangle$ fast vollständig in die Basis $\{ U_{0A}(t,0)\, |nE^a\rangle \}_{n\,=\,0,\ldots,4}$ entwickelt werden kann. Die Bestätigung für diese Vermutung kann jedoch nur die numerische Rechnung liefern.

Die Einschränkung "für nicht zu große Zeiten" im vorletzten Satz ist äußerst wichtig. Die genannte Bedingung sollte laut (4.10) im ganzen Zeitintervall [0,T] erfüllt sein. Wie bereits in den Bemerkungen zu (3.18) erwähnt, wird üblicherweise T als die größte auf der Zeitskala des Systems eine Rolle spielende Zeit behandelt. Bei der Berechnung des Integrals in (4.10) wurde daher für T der höchste Wert gewählt, den der im Rechner verfügbare Speicherplatz erlaubt.

Sicherlich ist $\exp(\pm i\Phi)\, U_{n\Gamma}(t,t_1)\, |n\Gamma\rangle$ für $t > 0$ und bei hinreichend weit in der Vergangenheit liegendem t_1 ein stationärer stochastischer Prozeß, $\langle n'\Gamma'|\, U_{n\Gamma}(t,0)$ für $\Gamma' \neq \Gamma$ aber nicht, denn der Bra-Vektor $\langle n'\Gamma'|$ spürt einen fremden Hamilton-Operator in Form eines Käfigs, auf den nicht er selbst sondern der Vektor $|n\Gamma\rangle$ Einfluß genommen hat. In diesem Sinn ist keines der Matrixelemente in (4.14) ein stationärer Prozeß. Es ist vielmehr

zu erwarten, daß mit steigender Wechselwirkungszeit T immer mehr Bra-Vektoren berücksichtigt werden müssen, um einen ausreichenden Anteil des inkohärenten Streuquerschnitts ausrechnen zu können. Bei den später zu diskutierenden Ergebnissen wird zu diesem Problem eine Abschätzung versucht.

Die Streuamplitude in (4.10) hat, abgesehen von den endlichen Integrationsgrenzen, die Struktur eines Fourier-Integrals. Für ihre explizite Berechnung stehen Standard-Routinen[44] zur "schnellen Fourier-Transformation"[45] zur Verfügung. Um die dabei auftretenden Fehler wenigstens qualitativ abschätzen zu können, wurden mehrere Rechnungen zur "Leckage Reduction"[45] durchgeführt. Es ergaben sich jedoch keinerlei erkennbare Abweichungen der mit verschiedenen Programmvarianten errechneten Spektren voneinander, so daß die im folgenden Abschnitt gezeigten Ergebnisse anscheinend eine ausgezeichnete Näherung für das Integral in (4.10) darstellen.

4.3. Neutronenspektren für Übergänge eines Einzelmoleküls

Fig.6 zeigt die Summe der Spektren zu den in (4.14) notierten Matrixelementen in Abhängigkeit von $\hbar\omega/B$, also z.B.

$$\frac{1}{T} \sum_{n=0}^{4} |I(nE^a, 0A)|^2 \quad \propto$$

(4.15)

$$\propto \frac{1}{2\pi T} \sum_{n=0}^{4} \left| \int_0^T dt \, \langle nE^a | \, U_{0A}^{+}(t,0) \, e^{-i\Phi} \, U_{0A}(t,t_1) \, | 0A \rangle \, e^{-i\omega t} \right|^2$$

Für die anderen fünf Übergänge in (4.14) sind analoge Ausdrücke mit den entsprechenden Symmetrielabels zu notieren. (4.15) stellt, unter Berücksichtigung der Näherung (4.12), einen Teil der Summe (4.9) mit (4.10) dar. Der Faktor $1/2\pi$ wurde im Vorgriff auf die später folgende exakte Definition des Begriffs "Spektrum" angefügt.

Die zur Auswertung von (4.15) benötigten zeitabhängigen Bra- und Ket-Vektoren entstammen einer Simulation für eine Systemtemperatur $T = 5.4\ B/k_B$ (= 39.1 K für CH_3), d.h. k_BT ist etwa halb so

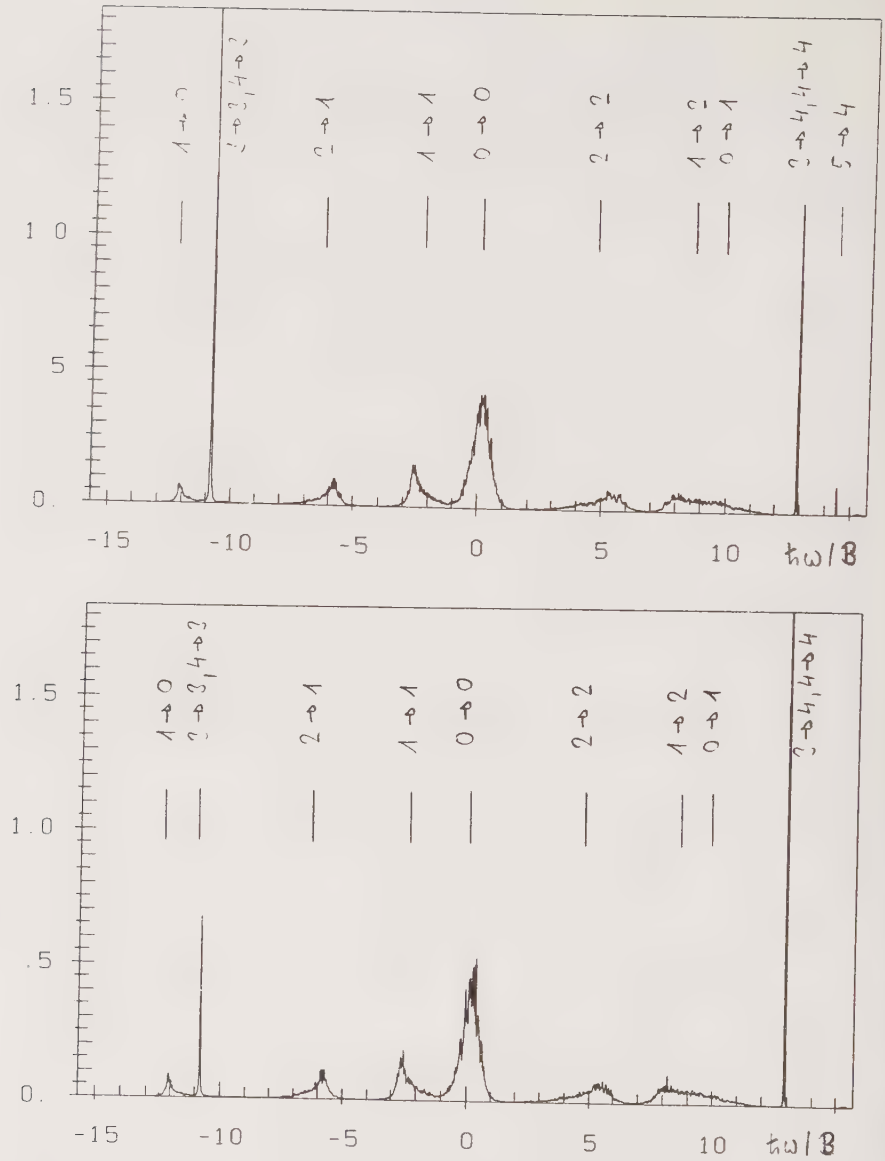


Fig. 6a : Nach (4.15) errechnete Spektren der Übergangsmatrixelemente (4.14) in Einheiten von $(\hbar/B)^2$, hier für $(A \rightarrow E^a)$-Übergänge (oben) und $(A \rightarrow E^b)$-Übergänge (unten). Die Modelltemperatur beträgt $T = 5.4\ B/k_B$. Zur Kennzeichnung der Spektrallinien siehe Text.

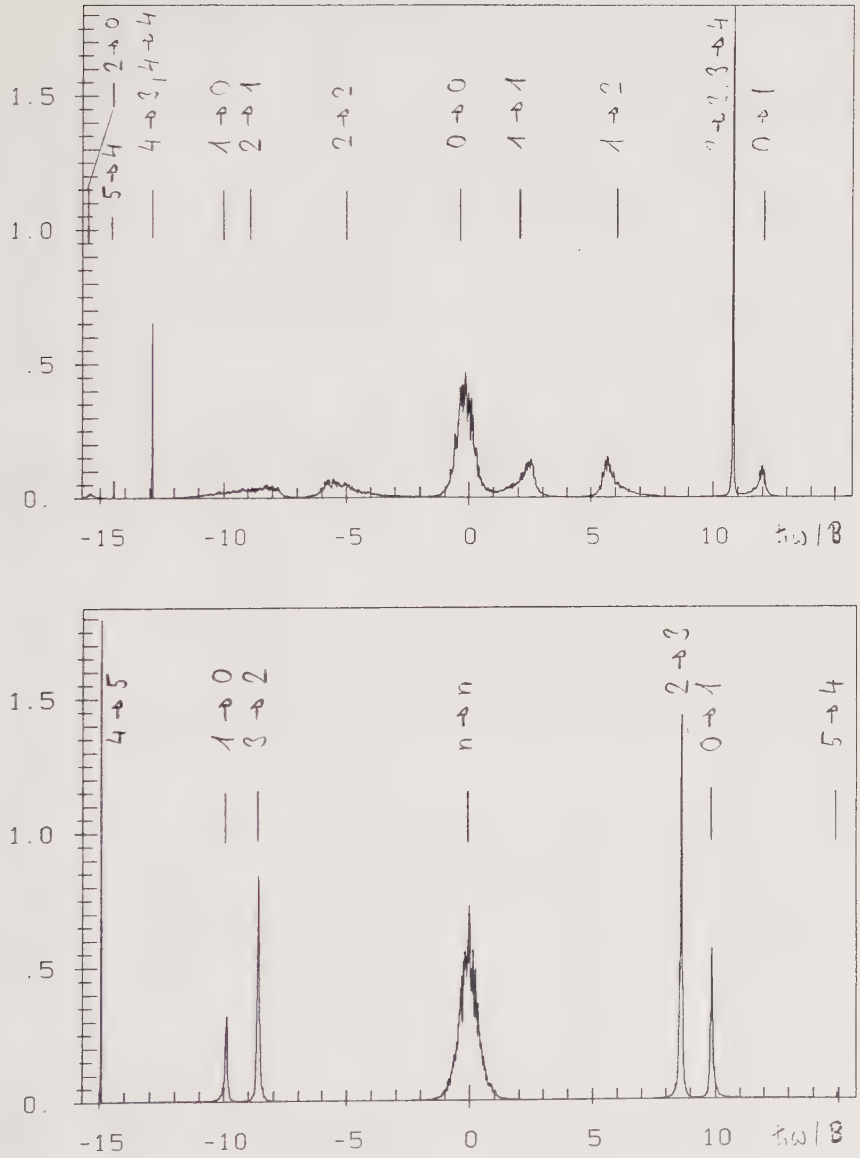


Fig. 6b : Wie Fig.6a, aber hier für ($E^a \rightarrow A$)-Übergänge (oben) und ($E^a \rightarrow E^b$)-Übergänge (unten)

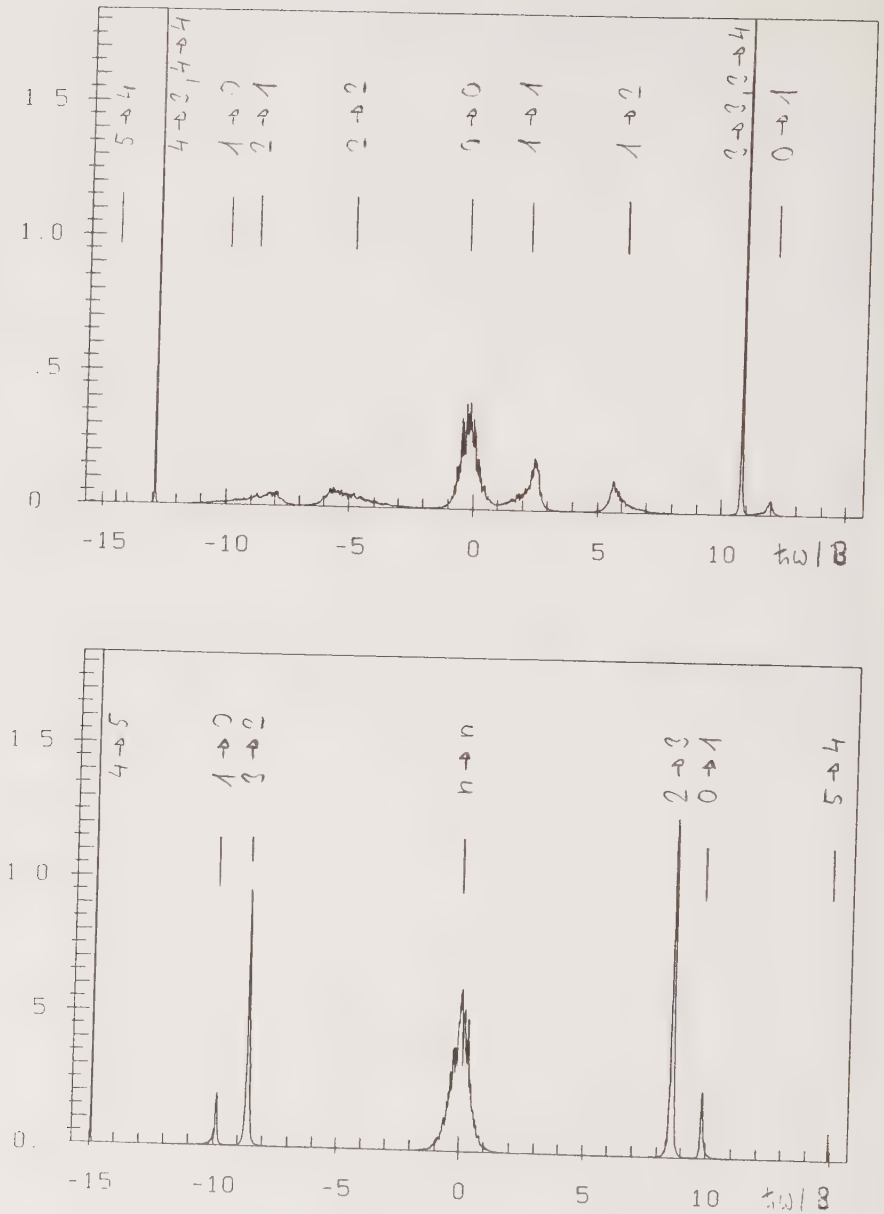


Fig. 6c : Wie Fig.6a, aber hier für ($E^b \rightarrow A$)-Übergänge (oben) und ($E^b \rightarrow E^a$)-Übergänge (unten)

groß wie der energetische Abstand der beiden untersten Librationsmultipletts (vergleiche Fig.11). Dieser Temperaturwert ergab sich aus der Bildung der Zeitmittelwerte der Drehimpulsquadrate jedes der drei Käfige während der Simulation unter Ausnutzung des Gleichverteilungssatzes (2.25). Ursprünglich war über (2.53) die Amplitude der Drehmomentstöße aus dem Wärmebad so gewählt worden, daß sich $T = 5\ B/k_B$ hätte einstellen sollen. Offensichtlich sorgen jedoch numerische Fehler, die auf das System wie ein zusätzliches stochastisches Drehmoment wirken, sowie die in Zusammenhang mit (2.53) erwähnten Näherungen für eine leicht erhöhte Modelltemperatur.

Die (leider mit demselben Buchstaben wie die Temperatur bezeichnete) obere Integrationsgrenze in (4.15) beträgt $T = 6000\ \hbar/B$. Dieser Wert stößt an die Grenze der Rechnerkapazität, da die Matrixelemente in (4.14) in einem zeitlichen Abstand von $0.2\ \hbar/B$ registriert wurden, und die Routine zur Fourier-Transformation daher jeweils 30000 komplexe Datenpunkte übernehmen mußte.

Für den Startzeitpunkt der Simulationen zu Fig.6 gilt $t_1 = -75000\ \hbar/B$. Dies sollte weit genug in der Vergangenheit liegen, daß das System zu Zeiten $t \geq 0$ jede Erinnerung an den präparierten Anfangszustand - natürlich abgesehen von der Symmetrie - verloren hat.

Gegen Ende des letzten Abschnitts wurde die Frage angeschnitten, wieviele Übergänge bei der Summation über verschiedene Bandindices in (4.15) berücksichtigt werden sollen, um einen annehmbaren Kompromiß zwischen Rechenaufwand und Aussagekraft der Ergebnisse zu erzielen. Zur Klärung dieses Problems wurden Ausdrücke der Form

$$\bar{I}(n\Gamma',0\Gamma) := \int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega\, |I(n\Gamma',0\Gamma)|^2 \qquad n = 0,\ldots,4 \tag{4.16}$$

worin $[\omega_1,\omega_2]$ das in Fig.6 gezeigte vollständige Frequenzintervall ist, numerisch ausgewertet. $\bar{I}(n\Gamma',0\Gamma)$ kann als Gesamtintensität eines bestimmten Übergangs $|0\Gamma\rangle \longrightarrow |n\Gamma'\rangle$ interpretiert werden. Für festes Γ' und Γ in (4.16) wird jeweils folgendes Verhalten festgestellt:

$\bar{I}(0\Gamma',0\Gamma) > \bar{I}(1\Gamma',0\Gamma) \approx 2\ \bar{I}(2\Gamma',0\Gamma) \approx 5\ \bar{I}(3\Gamma',0\Gamma) \approx 10\ \bar{I}(4\Gamma',0\Gamma)$

Offensichtlich nehmen die Beiträge zur Gesamtintensität mit steigendem Bandindex ab. Es gibt keinen Anlaß zur Annahme, daß sich diese Tendenz für Bandindices größer als 4 nicht fortsetzt, so daß die Spektren in Fig.6 sicherlich mehr als 80 % der Intensität aller zu bestimmten Symmetrielabels Γ und Γ' gehörenden Übergänge enthalten.

Die Auftragung der (hier nicht gezeigten) Einzelspektren $|I(n\Gamma',0\Gamma)|^2$ jeweils als Funktion der Frequenz zeigt, daß mit zunehmendem Bandindex n zunächst die Peaks bei niedrigen Frequenzbeträgen an Intensität verlieren. Die Vernachlässigung der Übergänge mit $n \gg 5$ sollte daher höchstens für Intensitätsmaxima nahe den Grenzen des gezeichneten Frequenzintervalls eine spürbare Rolle spielen.

Die in Fig.6 eingegangenen Einzelspektren unterscheiden sich abgesehen von den Intensitätsverschiebungen zwischen den einzelnen Peaks nur noch in den "schnellen" Fluktuationen, die sich für Frequenzabstände $\delta\omega < 0.1\ B/\hbar$ bemerkbar machen. Dies mit statistischen Ungenauigkeiten zu erklären, liegt näher, als einen physikalischen Effekt dahinter zu vermuten. Deshalb sind die Spektren in Fig.6 bereits einer gewissen Glättung unterworfen worden: Die vom Rechner gelieferten Datenpunkte auf der Frequenzachse wurden mit einer Dreiecksfunktion gefaltet, wobei die Grundlinie des Dreiecks $\pi B/100\ \hbar$ lang war. Alle Peaks, denen physikalische Bedeutung zugeschrieben wird, treten dadurch deutlicher hervor, und auch die schmälsten unter ihnen werden in ihrer Breite nicht wesentlich beeinflußt.

Die ausgeprägtesten Maxima in Fig.6 sind (in ähnlicher Weise wie in Fig.2, wobei dort allerdings die Symmetrielabels für den festen Bandindex n = 0 angegeben sind) durch Angabe der Bandindices des entsprechenden Übergangs gekennzeichnet. Die Markierungsstriche wurden jeweils an den Stellen angebracht, die Differenzen zweier Eigenwerte von H_0 aus (1.10) entsprechen. Übergänge zwischen stationären Zuständen sollten genau hier deltaförmige

Peaks erzeugen (vergleiche (2.5)). Zu beachten ist ferner die durch die Angabe diskreter Punkte auf der Zeitachse für die Matrixelemente in (4.14) bedingte Abbildung in die "1. Brillouin-Zone" $[-\pi/\Delta t, \pi/\Delta t]$ auf der Frequenzachse, wobei Δt (hier gleich $0.2\ \hbar/B$) der Zeitabstand benachbarter Datenpunkte ist[45]. Ein bei $\omega_0 \in [-\pi/\Delta t, \pi/\Delta t]$ eingezeichneter Peak kann daher ebensogut bei $\omega_0 + 2k\pi/\Delta t$ für irgendein $k \in \mathbb{Z}$ liegen.

Auffallend an den Spektren in Fig.6 ist die hohe Anzahl auftretender Peaks sowie ihre zum Teil überraschend große Breite. Z.B. sind die Breiten der Tunnellinien des Grundzustandsmultipletts ($|0A\rangle \longrightarrow |0E^{a,b}\rangle$) und der quasielastischen Peaks ($|0E^{a,b}\rangle \rightarrow |0E^{b,a}\rangle$) größer als die zugehörige Tunnelfrequenz. Gegenüber Messungen wie der in Fig.3b gezeigten ist dies ein dramatisch übersteigerter Effekt. Deshalb schien es geboten, die Modelltemperatur zu erniedrigen in der Hoffnung, dann schärfere Linien zu erhalten.

Fig.7 zeigt Spektren zu einer Serie von Simulationen, bei denen gegenüber Fig.6 nur die Temperatur auf $T = 1\ B/k_B$ verändert worden war. Auch hier wurden entsprechend (4.15) immer fünf Spektren jeweils zum selben Symmetrietyp addiert. Für die in (4.16) über die Frequenz integrierten Einzelintensitäten ergab sich

$$\bar{I}(0\Gamma',0\Gamma) \approx 2\ \bar{I}(1\Gamma',0\Gamma) \approx 5\ \bar{I}(2\Gamma',0\Gamma) \approx 20\ \bar{I}(3\Gamma',0\Gamma) \approx 100\ \bar{I}(4\Gamma',0\Gamma)$$

Es ist also zu vermuten, daß die Spektren in Fig.7 einen noch größeren Anteil der Gesamtintensität enthalten, als es in Fig.6 der Fall war.

Zwar sind für $T = 1\ B/k_B$ (= 7.2 K für CH_3) die vorher sehr breiten Peaks etwas schäler geworden, doch immer noch nicht schmal genug, um Meßergebnissen ähnlich zu sehen, geschweige denn eine vertrauenswürdige Auswertung in Hinblick auf mögliche Verschiebungen der Grundzustands-Tunnellinie bei variabler Temperatur zu gestatten. Ein Vergleich der Lagen höherfrequenter Maxima in Fig.6 und Fig.7 zeigt auf jeden Fall keine wahrnehmbare Veränderung. Sehr deutlich zu sehen ist dagegen die Verlagerung von Intensität zu kleineren Frequenzbeträgen hin.

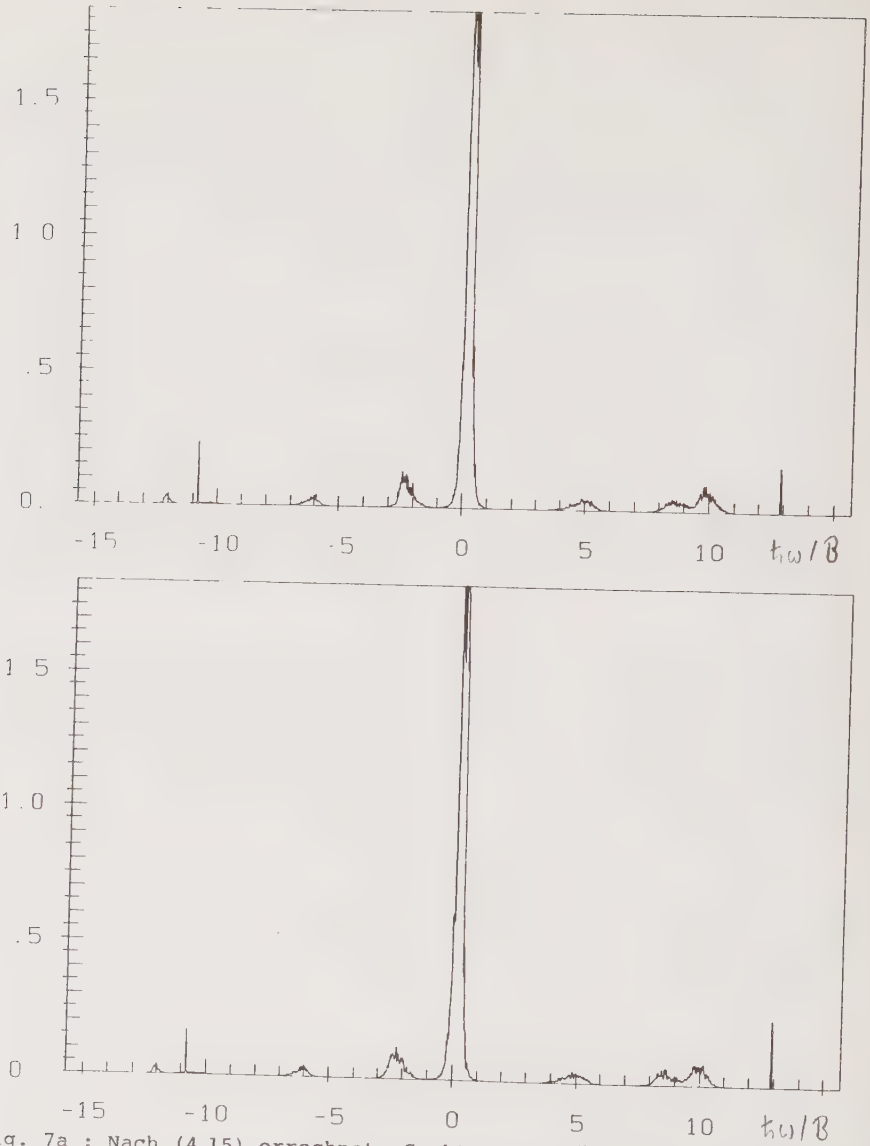


Fig. 7a : Nach (4.15) errechnete Spektren der Übergangsmatrixelemente (4.14) in Einheiten von $(\hbar/B)^2$, hier für $(A \rightarrow E^a)$-Übergänge (oben) und $(A \rightarrow E^b)$-Übergänge (unten). Die Modelltemperatur beträgt $T = 1\ B/k_B$. Zur Identifikation der Spektrallinien wird auf Fig.6 verwiesen.

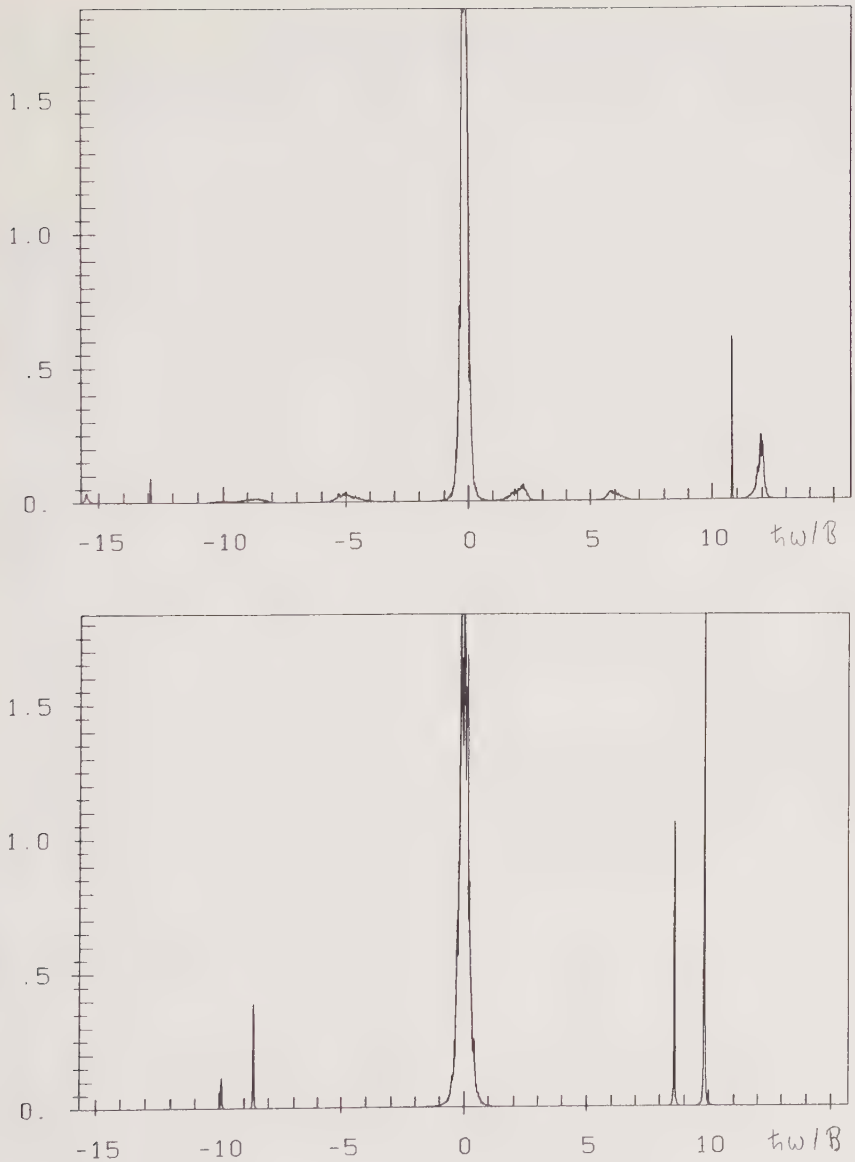


Fig. 7b : Wie Fig.6a, aber hier für ($E^a \rightarrow A$)-Übergänge (oben) und ($E^a \rightarrow E^b$)-Übergänge (unten)

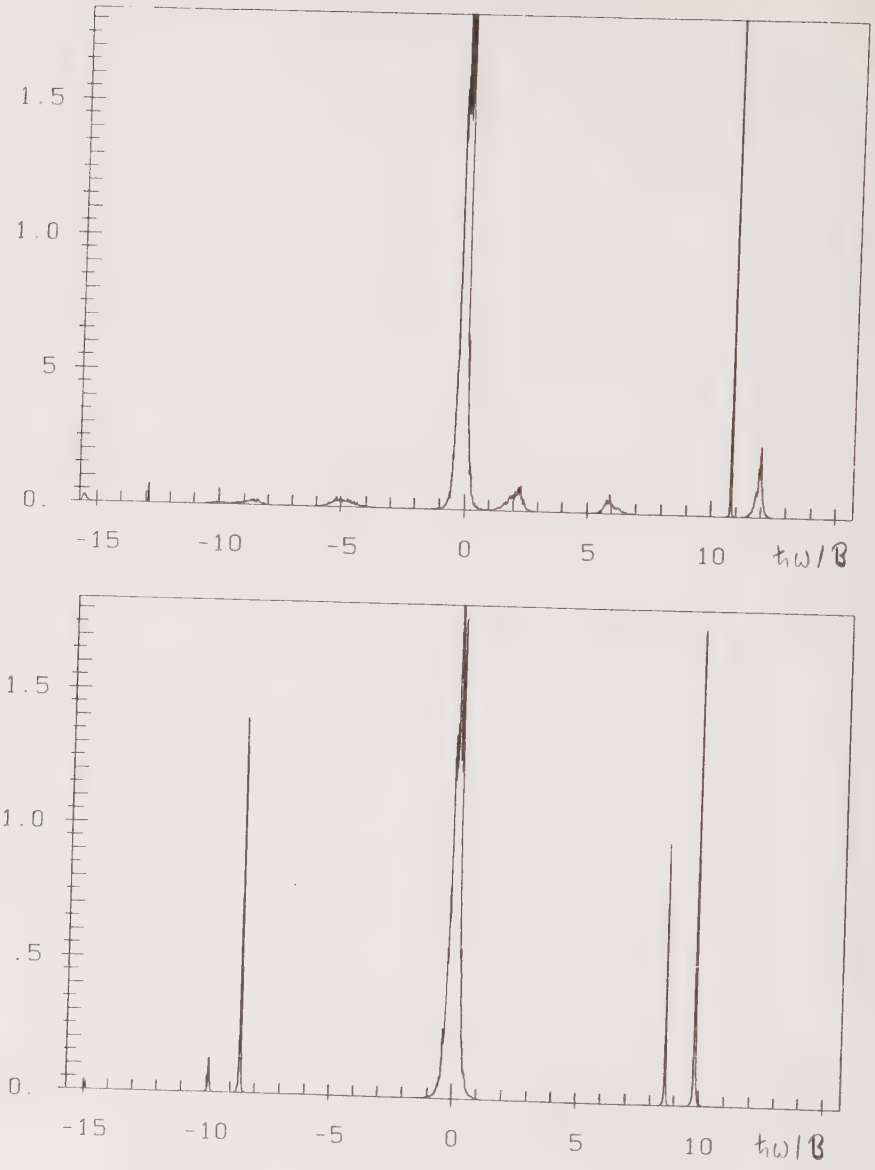


Fig. 7c : Wie Fig.6a, aber hier für ($E^b \rightarrow$ A)-Übergänge (oben) und ($E^b \rightarrow E^a$)-Übergänge (unten)

Der Zeitaufwand für die Durchführung der Rechnungen, aus denen Fig.6 und Fig.7 enstanden, liegt bei jeweils 300000 CPU-Sekunden, wobei das "Einschwingen" in Intervall $[t_1,0]$ nicht eingeschlossen ist.

Jede Zeile in (4.14) enthält für n = 0,...,4 die Übergangsamplituden in einen Satz von zu allen Zeiten t orthogonalen Endzuständen (dargestellt durch Bra-Vektoren). In der Rechnersimulation wurde die Normierung der Zustandsvektoren nach jedem Zeitschritt der Länge $\tau = 5\cdot10^{-3}$ $\hbar/B$ überprüft und gegebenenfalls richtiggestellt, auf eine laufende Kontrolle der Orthogonalität der Endzustände mit verschiedenen Bandindices n mußte dagegen aus Zeitgründen verzichtet werden. Diese erfolgte stattdessen stichprobenartig nach jedem Teilabschnitt einer Simulation, d.h. es wurde bei t = 3000 $\hbar/B$ und t = 6000 $\hbar/B$ jeweils die Gültigkeit der Beziehung

$$|\langle n'\Gamma'|\ U^{+}_{0\Gamma}(t,0)\ U_{0\Gamma}(t,0)\ |n\Gamma'\rangle|^2 = 0$$

$$\text{für}\quad n',n = 0,\ldots,4\quad \text{mit}\quad n' \neq n\quad \text{und}\quad \Gamma' \neq \Gamma$$

nachgeprüft. Die entsprechenden absolutquadrierten Skalarprodukte der aus der Rechnersimulation stammenden Zustandsvektoren ergaben in allen Fällen Werte im Bereich $10^{-8}...10^{-4}$. Offensichtlich ist die geforderte Orthogonalität der Endzustände durch numerische Ungenauigkeiten nicht wesentlich beeinträchtigt worden.

4.4. Mittelwertbildung über den gesamten Molekülkristall

Wie sollen nun die in Fig.6 und Fig.7 gezeigten Spektren weiterverarbeitet werden? (4.9) verlangt die Summation der Streuamplituden von einem festen Anfangszustand eines bestimmten in alle erlaubten Endzustände desselben Moleküls unter Beachtung der aus Tab. 3 sich ergebenden Gewichtungsfaktoren. Die Anzahl der zu zeigenden Spektren würde dadurch jeweils von sechs auf drei verringert. Da jedoch die Peaks in den Einzelspektren ohnehin schon recht breit sind, würde ihre Addition die zugrundeliegenden Strukturen eher verschleiern und der Diskussion nicht förderlich

sein. Außerdem fehlen die Spektren zu den $|n\Gamma\rangle \longrightarrow |n'\Gamma'\rangle$-Übergängen. Die drei verbliebenen Spektren dürfen nun allerdings nicht mehr überlagert werden, denn sie gehören zu drei verschiedenen Käfigen und damit zu drei verschiedenen Molekülen mit Rotationszuständen definierter Symmetrie.

Im weiteren verlangt (4.1) die Summation der von verschiedenen Molekülen des gedachten Festkörpers erzeugten Neutronenspektren. Die Rechnersimulation könnte die Dynamik verschiedener Rotationszustände gleicher Symmetrie voneinander unterscheiden, indem sie
- in die Bewegungsgleichung (2.35) jeweils verschiedene Folgen $\{\xi_k\}_{k<7}$ von Zufallszahlen einsetzt, und
- zur Zeit t_1 mit jeweils anderen Rotationszuständen beginnt.

Sich auf diese Weise ergebende Spektren müssen dann entsprechend (4.1) aufeinander addiert werden. Um dies wenigstens ansatzweise durchführen zu können, wurden die Simulation, die zum ersten der in Fig.6 gezeigten Spektren gehört, noch insgesamt dreimal, und zwar jeweils mit einem anderen Anfangszustand und mit einer anderen Folge von Zufallszahlen wiederholt. Die Ergebnisse sind den Einzelspektren, deren Summe in Fig.6 zu sehen ist, so ähnlich, daß es sich nicht lohnt, sie gesondert aufzuführen. Abweichungen treten wiederum nur bei den "schnellen" Fluktuationen auf.

Die in (4.8) mit dem Symbol $f_i(t)$ abgekürzten und nach Diskussion der Näherung in (4.14) vollständig notierten Matrixelemente wurden in Abschnitt 4.2. als stochastische Prozesse identifiziert. Als Spektrum $S_i(\omega)$ eines stochastischen Prozesses wird üblicherweise der Ausdruck[22]

$$(4.17) \qquad S_i(\omega) := \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2\pi T} \left\langle \left| \int_0^T dt\, f_i(t)\, e^{-i\omega t} \right|^2 \right\rangle$$

bezeichnet. Die spitzen Klammern in (4.17) verlangen eine Mittelung über alle Realisierungen des Prozesses - das bedeutet hier über alle Anfangszustände derselben Symmetrie und alle Zufallszahlenfolgen. Sie sind entbehrlich, wenn $f_i(t)$ ergodisch (und damit notwendigerweise auch stationär) ist. Dies ist zwar für die untersuchten Matrixelemente nicht der Fall, doch legt die große

Ähnlichkeit der Spektren aus den wiederholten Simulationen den Gedanken an eine "Fast-Ergodizität" nahe (unter Hinnahme alle Ungenauigkeiten, die die Verwendung eines solchen nicht quantitativ faßbaren Begriffs mit sich bringt). Anscheinend ist außerdem die in den Rechnungen gewählte obere Integrationsgrenze $T = 6000\ \hbar/B$ auf der Zeitskala der Moleküle nicht mehr von Unendlich zu unterscheiden.

Es bietet sich daher an, die in Fig.6 und Fig.7 gezeichneten Spektren als praktisch identisch mit den entsprechenden Mittelwerten über den gesamten Molekülkristall anzuerkennen. Als Alternative kann zur Diskussion gestellt werden, in Gestalt der folgenden Näherung und ausgehend von den vorangegangenen Bemerkungen zur Ergodizität der Berechnung des Ensemble-Mittelwerts den Vorrang einzuräumen.

Zu den drei zeitabhängigen Zustandsvektoren in (4.13) gehören drei verschiedene klassische Rotatoren. Beim Verfolgen ihrer Winkelkoordinaten Über der Zeit in der Simulation zu $T = 5.4\ B/k_B$ fällt auf, daß sich im gesamten Zeitintervall $-75000 < Bt/\hbar < 6000$ keiner der Käfige um mehr als etwa 5 Winkelgrad von den beiden anderen entfernt, obwohl jeder von ihnen am Ende der Simulation über 100 Vollwinkel zurückgelegt hat. Die Käfigwinkel sind also für alle drei Molekülzustände "so gut wie identisch", die Hamilton-Operatoren (4.7) ebenfalls. (Die Anführungszeichen im letzten Satz weisen darauf hin, daß kein Kriterium zur Beurteilung des Grades der Übereinstimmung verschiedener Winkelkoordinaten als Funktionen der Zeit existiert.) Werden nun anstelle (4.13) die drei Matrixelemente

$$
\begin{aligned}
&\langle 0E^a|\ U^+_{0E^a}(t,t_1)\ e^{-i\Phi}\ U_{0A}(t,t_1)\ |0A\rangle \\
&\langle 0E^b|\ U^+_{0E^b}(t,t_1)\ e^{-i\Phi}\ U_{0E^a}(t,t_1)\ |0E^a\rangle \qquad (4.18) \\
&\langle 0A|\ U^+_{0A}(t,t_1)\ e^{-i\Phi}\ U_{0E^b}(t,t_1)\ |0E^b\rangle
\end{aligned}
$$

und ihre konjugiert komplexen zur Berechnung der Streuamplituden verwendet, dann

- reduziert sich die Anzahl der benötigten zeitabhängigen Zu-

standsvektoren von neun auf drei

- liegen in Gestalt von (4.18) stationäre stochastische Prozesse vor.

Der erste Punkt erspart unmittelbar Rechenzeit, der zweite ermöglicht die problemlose Bildung des Ensemble-Mittelwertes in (4.17). Unter der Annahme, daß $f_i(t)$, $(i = 1,2,3)$ als stochastischer Prozeß ergodisch ist, kann sein in (4.17) definiertes Spektrum ausgedrückt werden als

$$S_i(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \; G_i(\tau) \; e^{-i\omega\tau} \tag{4.19}$$

wobei

$$G_i(\tau) := \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \; f_i^*(t) \; f_i(t+\tau) \tag{4.20}$$

die Autokorrelationsfunktion von $f_i(t)$ ist. (4.19) ist das Wiener-Khinchin-Theorem[22]. Für die praktische Rechnung muß die Zeit T in (4.20) natürlich endlich sein. Ihr Wert betrug in den Rechnungen zu Fig.8 und Fig.9 jeweils $T = 4000\ \hbar/B$.

Die Berechnung einer Autokorrelationsfunktion von Typ (4.20) während einer Simulation ist wesentlich weniger zeitaufwendig als die mehrfache Wiederholung der gesamten Rechnung mit anderen Anfangszuständen und Zufallszahlen. Fig.8 zeigt die mit dieser Methode erhaltenen Spektren der drei Matrixelemente in (4.18) wiederum bei der Temperatur $T = 5.4\ B/k_B$.

Ein quantitativer Vergleich mit Fig.6 ist jedoch nicht angebracht, denn dort wurden die Spektren der Übergänge in insgesamt fünf zueinander orthogonale Endzustände überlagert, während in Fig.8 nur jeweils ein einziger Endzustand betrachtet wird. Die Berücksichtigung weiterer Endzustände würde auch hier die Behandlung nichtstationärer stochastischer Prozesse erzwingen, da das Skalarprodukt von Zustandsvektoren, von denen sich jeder in seinem eigenen Käfig bewegt, keine Erhaltungsgröße ist, und die Orthogonalität der Endzustände nicht aufgegeben werden darf.

Dieses letzte Argument erklärt auch die Tatsache, warum in (4.18)

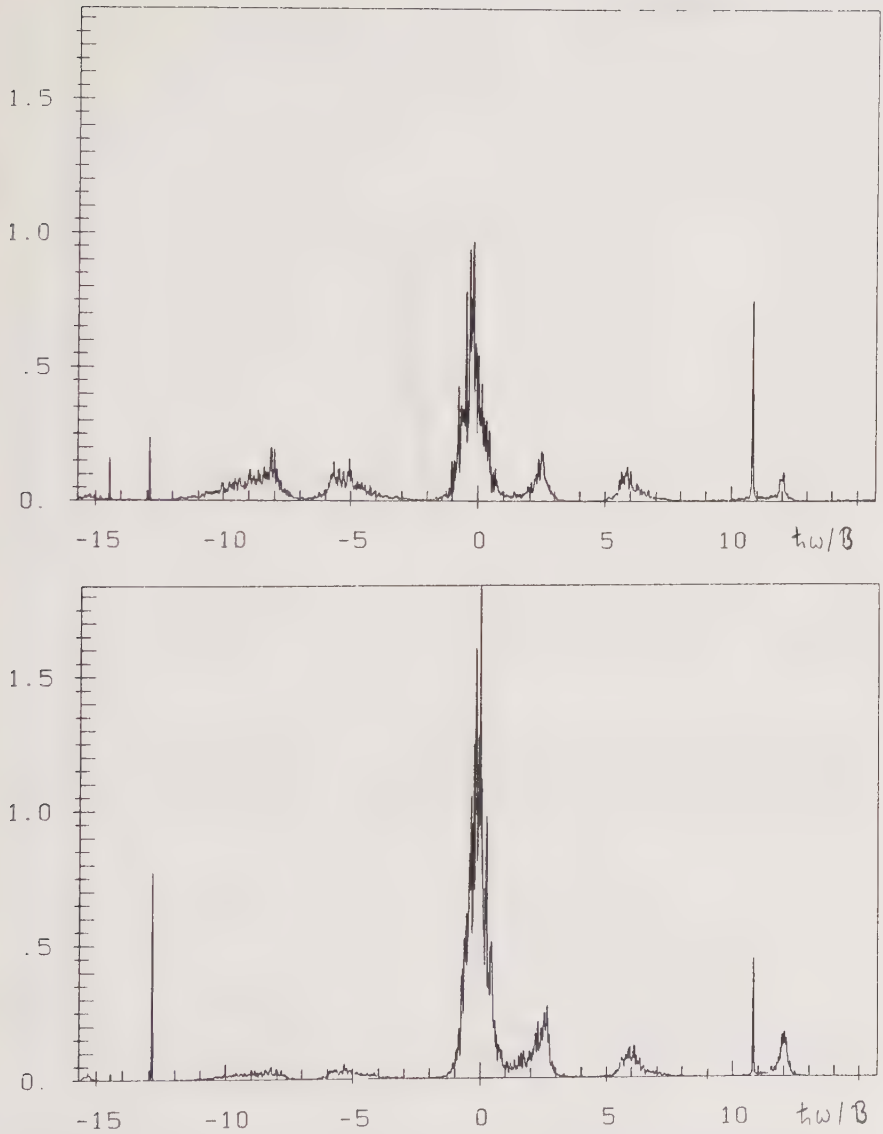


Fig. 8a : Nach (4.19) mit (4.20) errechnete Spektren der genäherten Übergangsmatrixelemente (4.18), hier für ($A \leftrightarrow E^a$)-Übergänge (oben) und ($A \leftrightarrow E^b$)-Übergänge (unten). Die Modelltemperatur beträgt $T = 5.4\ B/k_B$.

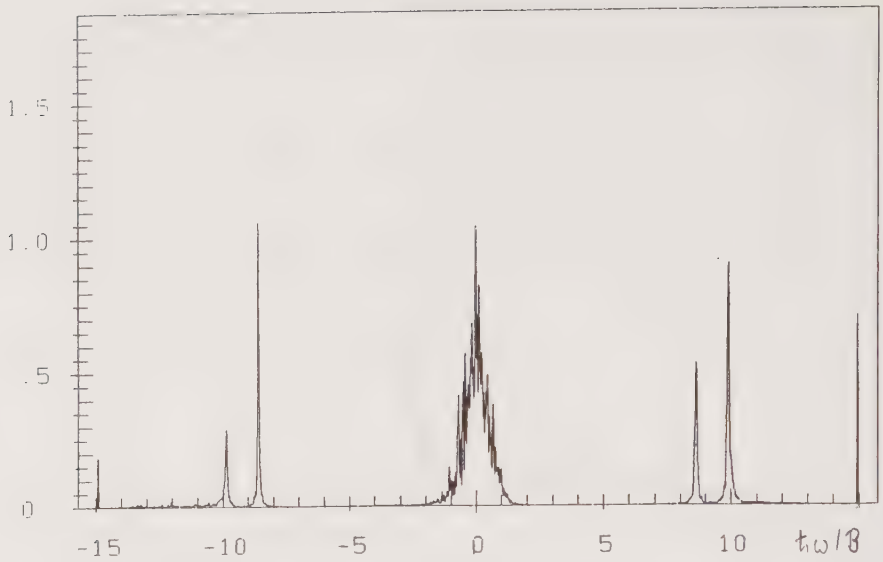


Fig 8b : Wie Fig.8a, aber hier für ($E^a \longleftrightarrow E^b$)-Übergänge

die Zeitentwicklung der Bra-Vektoren bei t_1 beginnen darf gegenüber dem Anfangszeitpunkt 0 in (4.14): Wie bereits erwähnt ist nur wesentlich, daß letztlich die Spektren für Übergänge in einen Satz orthogonaler Endzustände berechnet werden.

Als Rechtfertigung für die Aufnahme von Fig.8 in diese Arbeit dient daher in erster Linie

- die Untermauerung der Annahme, daß die Bildung des Ensemble-Mittelwertes Spektren wie die in Fig.6 und Fig.7 gezeigten zumindest qualitativ nicht verändert, sowie
- die Vorstellung einer Rechenzeit sparenden Simulationsmethode

Der letzte Punkt wurde sofort ausgenutzt, um das Problem der unerwartet breiten Peaks in den Spektren weiter zu bearbeiten. Fig.9 zeigt in gleicher Weise wie in Fig.8 errechnete Spektren, hier bei einer Modelltemperatur T = 0.1 B/k_B (= 0.72 K für CH_3).

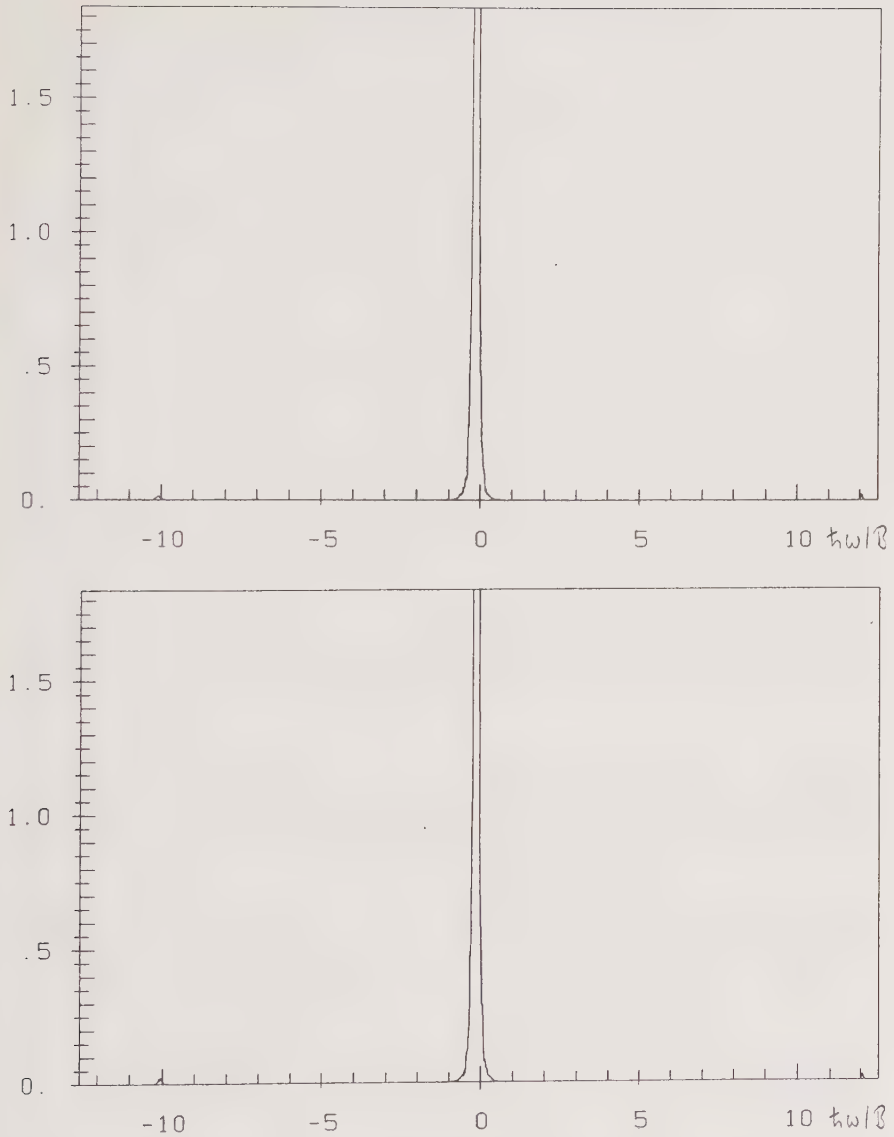


Fig. 9a : Nach (4.19) mit (4.20) errechnete Spektren der genäherten Übergangsmatrixelemente (4.18), hier für ($A \longleftrightarrow E^a$)-Übergänge (oben) und ($A \longleftrightarrow E^b$)-Übergänge (unten). Die Modelltemperatur beträgt $T = 0.1\ B/k_B$.

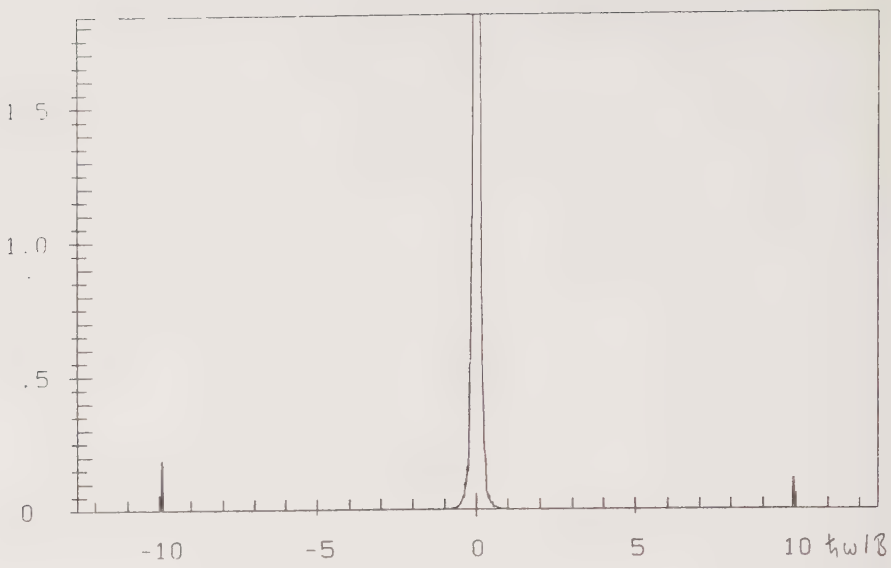


Fig 9b : Wie Fig.9a, aber hier für ($E^a \leftrightarrow E^b$)-Übergänge

Erst bei diesem Wert, der sich bereits der unteren Grenze experimentell realisierbarer Temperaturen nähert, hat die Grundzustands-Tunnellinie eine Ausdehnung, die nicht mehr über die Nullinie der Frequenz hinausgeht.

Dies ist die letzte Simulation, die während der für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Zeit fertiggestellt werden konnte. Es erscheint auch wenig sinnvoll, noch weitere Rechnungen mit anderen Kristalltemperaturen durchzuführen, solange nicht der Einfluß der anderen Parameter auf die Spektren wenigstens qualitativ bekannt ist.

4.5. Der Parameterraum

Die in alle Rechnersimulationen eingehenden Parameter sind

- die Modelltemperatur T
- die Potentialhöhe V_0
- das Trägheitsmoment J_0 des Käfigs
- die Reibungskonstante γ

Von den in Abschnitt 2.4. kommentarlos angegebenen Werten für V_0, J_0 und γ sind die beiden letzten auf den ersten Blick von geringerem Interesse, da sie ausschließlich Eigenschaften des Käfigs festlegen. Für V_0 dagegen können Messungen von Tunnelaufspaltungen bei möglichst niedriger Targettemperatur mit anschließender Anpassung eines Modellpotentials als Anhaltspunkt dienen. Z.B. ergibt bei Nitromethan (CH_3NO_2) der Ansatz eines cos 3φ - Potentials mit der Amplitude $V_0 \approx 15$ B zufriedenstellende Übereinstimmung mit experimentellen Daten[46]. In Fällen, wo auch sechszählige Potentialanteile einbezogen werden, liegen die Potentialhöhen etwa in derselben Größenordnung[5]. In erster Linie erscheint daher eine Erhöhung des Wertes für V_0 in den Simulationen interessant.

Allerdings sinken bei steigendem V_0 alle Tunnelaufspaltungen. Die entsprechenden Spektrallinien würden daher in Auftragungen wie in Fig.6 - Fig.9 enger zusammenrücken. Sollten sich ihre Breiten - womit durchaus zu rechnen ist - nicht entscheidend verringern, dann wäre eine quantitative Auswertung in Hinblick auf das Temperaturverhalten von Linienbreiten und -positionen noch weiter erschwert.

Trotz ihrer vermuteten minderen Bedeutung kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, daß die Parameter J_0 und γ die Ergebnisse der Simulationen empfindlich beeinflussen. Jedenfalls ist diese Möglichkeit durch geeignete Rechnungen zu überprüfen. Sollte sich ein spürbarer (auch dieser Begriff bedarf gegebenenfalls einer quantitativen Formulierung) Einfluß von J_0 und/oder γ auf die Ergebnisse nachweisen lassen, dann wäre darüber nachzudenken, wie die beiden Größen mit den dynamischen Eigenschaften eines Mole-

külkristalls, die in unmittelbarer Nachbarschaft der betrachteten Methylgruppe wirksam werden, verknüpft werden könnten.

Für eine gründliche Untersuchung der Struktur des Parameterraums dürfte eine größere Anzahl von Simulationen erforderlich sein, als in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte. Diesem Zweck angemessen sollte das im vorangehenden Abschnitt geschilderte abgekürzte Mittelungsverfahren sein.

4.6. Schlußbemerkungen

Bereits die Diskussion im letzten Abschnitt soll nahelegen, die Bemühungen, mittels Rechnersimulationen zum Verständnis der Rotationsdynamik von Molekülen in Kristallen beizutragen, nicht als beendet zu betrachten.

Die vorliegende Arbeit hat folgendes erreicht:

- Formulierung eines mikroskopischen Modells und seine Bearbeitung zunächst mit analytischen, später mit numerischen Methoden

- Herausarbeitung des allgemeinen Zusammenhangs zwischen der mikroskopischen Dynamik eines Systems und seinem Streuverhalten insbesondere bei Verwendung von Neutronen als Projektile.

Beide Punkte können grundsätzlich als abgeschlossen betrachtet werden. Erste Ergebnisse dazu wurden vorgestellt. Was zu tun bleibt, ist die Anpassung der Modellparameter an realistische Systeme mit dem Ziel, aus dem Verhalten von Meßgrößen etwas über die dahinterstehenden physikalischen Mechanismen zu erfahren. Zu diesem Zweck wurden Vorschläge für die Fortsetzung der Untersuchungen gemacht.

Alle Diskussionen in dieser Arbeit wurden möglichst gründlich und ausführlich gestaltet. Daß damit auch Ansatzpunkte für Kritik geliefert werden, ist keine lästige Begleiterscheinung sondern notwendig und beabsichtigt. Nur auf diese Weise können Verbes-

serungsvorschläge provoziert werden, die die spätere Wiederaufnahme der Arbeit an dem Modell erleichtern.

Im augenblicklichen Stadium sind als wichtigste Ergebnisse zu notieren:

- Das Modell kann bei variabler Temperatur die Verbreiterung der Spektrallinien überaus deutlich, ihre Verschiebung dagegen nicht wahrnehmbar reproduzieren.

- Peaks, die durch hohe Bandindices (n = 3,4,5,6; vergleiche Fig.6) der zugehörigen Eigenvektoren von H_0 gekennzeichnet sind, ergeben sich aus den Rechnungen mit Intensitäten, die die experimentell nachgewiesenen um Größenordnungen übersteigt.

Beide Erkenntnisse sollten auch Bestand haben vor dem Einwand, daß für ein Einzelmolekül gar nicht alle möglichen Übergänge und folglich weniger als 100 % der rückgestreuten Gesamtintensität berücksichtigt worden sind. Insbesondere ist der zweite oben angesprochene Punkt offensichtlich darauf zurückzuführen, daß in den Rechnersimulationen die zeitgemittelten Wahrscheinlichkeiten $|\langle n\Gamma|\, U_{0\Gamma}(t,t_1)\, |0\Gamma\rangle|^2$ als Funktion von n langsamer abfallen, als dies zur Übereinstimmung mit Meßdaten notwendig wäre. Ob sich diese Abweichung durch eine bessere Wahl der Modellparameter beheben läßt, oder ob hierin ein grundsätzlicher Mangel des verwendeten Modells zum Ausdruck kommt, ist zum Zeitpunkt des Niederschreibens dieser Arbeit völlig offen.

Natürlich sollten neben der Vernachlässigung von Übergängen in Zustände mit Bandindices n > 4 auch alle weiteren eingegangenen Näherungen, die unmittelbar mit dem Modell zusammenhängen, Gegenstand gründlicher Überlegungen sein. Im einzelnen handelt es sich um:

- die Darstellung der Kopplungsterme als Deltafunktionen über der Zeit in Abschnitt 2.5.
- die in (4.12) vorgenommene Vereinfachung der den Streuprozeß vermittelnden Operatoren
- die Unterdrückung der $|n\Gamma\rangle \longrightarrow |n'\Gamma\rangle$-Übergänge im errechneten

inkohärenten Streuquerschnitt
- die Ersetzung des Faktors C(t) in (2.13) durch eine Konstante.

Zu den ersten drei der genannten Punkte sind an Ort und Stelle Abschätzungen ihrer jeweiligen Bedeutung für die Ergebnisse versucht worden. Betreffend den letzten Punkt kann der Einfluß des Faktors C(t) auf die gezeigten Spektren nur durch neue Simulationen untersucht werden. Da bei diesem Vorhaben ganz ähnliche Methoden angewandt werden und Probleme auftauchen können, mag die vorliegende Arbeit hierbei als Leitfaden dienen.

Ein weiterer Einwand gegen die hier gezeigten Ergebnisse könnte in dem Umgang mit dem Temperaturbegriff liegen. Die Temperatur findet Eingang in das Modell über die mittlere kinetische Energie des klassischen Rotators. Sie wird also ausgerechnet an dem Teil des Systems "gemessen", der künstlich eingeführt worden ist und für sich genommen überhaupt nicht interessiert. Wünschenswert wäre daher eine Kontrollmöglichkeit für die Temperatur des CH_3-Moleküls über einen Mittelwert einer seiner eigenen Observablen. Einen ersten Schritt in diese Richtung versucht die folgende Rechnung zu gehen.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum $w = w(p,q,t)$ eines klassischen Teilchens, das der Dynamik einer Langevin-Gleichung unterworfen ist, gehorcht einer partiellen Differentialgleichung, die als Fokker-Planck-Gleichung[47] bekannt ist. Eine spezielle Lösung davon, die sich für $t \to \infty$ unabhängig von den Anfangsbedingungen einstellt, ist der kanonische Zustand

$$(4.21) \qquad w(p,q) = \frac{1}{Z} e^{-\beta h(p,q)}$$

mit $Z := \int dp \int dq\, e^{-\beta h(p,q)}$ und $\beta := 1/k_B T$

und $h(p,q)$ als der Hamilton-Funktion des Teilchens ohne Berücksichtigung des stochastischen Terms.

Das in dieser betrachtete Modellsystem wurde ebenfalls mit einer Langevinschen Dynamik versehen. Deahalb liegt es nahe, den zu (4.21) führenden Gedankengang zu verallgemeinern und für den

Zustand der beiden Rotatoren den Ansatz

$$w(\ell,\alpha,L,\phi) = \frac{1}{Z}\, e^{-\beta\left(\frac{1}{2J_0}\ell^2 + \frac{1}{2J}L^2 + V_0\cos 3(\phi-\alpha)\right)} \tag{4.22}$$

zu versuchen. Die Bedeutung der Symbole in (4.22) ist dieselbe wie in Kapitel 2. Da w hier sowohl klassischen als auch quantenmechanischen Charakter hat, ist die Zustandssumme Z in (4.22) durch Integration über die Werte der klassischen Variablen ℓ und α sowie durch Spurbildung im Hilbertraum des Moleküls zu errechnen.

Sei ϱ als reduzierter Zustand betreffend das CH_3-Molekül definiert, d.h.

$$\varrho := \int_{-\infty}^{+\infty} d\ell \int_{-\pi}^{\pi} d\alpha \; w(\ell,\alpha,L,\phi) \tag{4.23}$$

dann ergibt sich wegen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\ell\, e^{-\beta\ell^2/2J_0} = (2\pi J_0/\beta)^{1/2}$$

und nach Ausnutzung von (2.44) zunächst

$$\varrho = \frac{1}{Z}\,(2\pi J_0/\beta)^{1/2} \int_{-\pi}^{\pi} d\alpha\; e^{-\frac{i}{\hbar}L\alpha}\, e^{-\beta H_0}\, e^{\frac{i}{\hbar}L\alpha} \tag{4.24}$$

mit H_0 aus (1.10). Die Spektralentwicklung des Operators im Integranden von (4.24) in der Drehimpulsbasis lautet

$$e^{-\frac{i}{\hbar}L\alpha}\, e^{-\beta H_0}\, e^{\frac{i}{\hbar}L\alpha} =$$

$$= \sum_{m',m} |m'\rangle\langle m|\; e^{\frac{i}{\hbar}(m-m')\alpha}\; \langle m'|\, e^{-\beta H_0}\, |m\rangle$$

Nun ist das Integral über α in (4.24) ebenfalls leicht auszuführen. Es gilt

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\alpha\; e^{\frac{i}{\hbar}(m-m')\alpha} = 2\pi\,\delta_{m',m}$$

und deshalb lautet der reduzierte Zustand

$$(4.25) \qquad \varrho = \frac{1}{Z} (2\pi)^{3/2} \left(\frac{J_0}{\beta}\right)^{1/2} \sum_m |m><m| \; e^{-\beta H_0} \; |m><m|$$

Offensichtlich ist der Dichteoperator in (4.25) diagonal in der Drehimpulsbasis. Die Diagonalelemente lassen sich im Prinzip mit beliebiger Genauigkeit durch Entwicklung in die Eigenbasis von H_0 bestimmen.

Mit Hilfe des Ergebnisses (4.25) können z.B. die Erwartungswerte des Drehimpulses L oder der kinetischen Energie $L^2/2J$ für das Molekül in Abhängigkeit der Temperatur ausgerechnet werden. Die Berechnung derselben Größen als Zeitmittelwert über die Dauer einer Simulation könnte dann Aufschluß darüber geben, ob die am Käfig eingestellte Temperatur auch für das Molekül Gültigkeit besitzt.

Außer dieser Rechnung gibt es sicherlich noch eine Vielzahl anderer Möglichkeiten, das Modell und die Simulationen dazu ausagekräftigen Tests zu unterwerfen. Es ist zu hoffen, daß diese Arbeit Anregungen und Ansätze liefern konnte, in dieser Richtung weiterzudenken, um die in der Einleitung gesteckten Ziele schließlich doch noch zu erreichen.

Anhang A : VOLLSTÄNDIGE LÖSUNG DES EIGENWERTPROBLEMS FÜR DIE BEWEGUNG EINER METHYLGRUPPE IM RUHENDEN POTENTIAL

Diese Arbeit wäre sicherlich unvollständig, würde die ebene Rotation einer Methylgruppe im ruhenden dreizähligen Potential nicht ebenfalls behandelt.

Der folgende Anhang wird weiterhin die im Hauptteil verwendete Notation begründen und insbesondere die bisher nicht berücksichtigte Verknüpfung von Rotations-, Spin- und Vibrationszuständen vollziehen. Auch auf die Hintergründe, die zum Niederschreiben von Hamilton-Operatoren wie (1.9) oder (1.10) berechtigen, soll eingegangen werden.

Vor einiger Zeit hat Stevens[48] eine den angesprochenen Themenkreis teilweise abdeckende Arbeit vorgelegt. Ihre Verständlichkeit leidet jedoch unter einer ungewöhnlich hohen Anzahl von Druckfehlern, so daß die wesentlichen Gedankengänge hier noch einmal kurz umrissen werden sollen. Dabei wird Stevens' Notation der in dieser Arbeit verwendeten angepaßt.

Zunächst wird die freie Rotation von drei Protonen der Masse m auf einem Kreis mit dem Radius a betrachtet. Der Hamilton-Operator für dieses System lautet

$$(A.1) \qquad H = \frac{\hbar}{2ma^2}\,(L^2(1) + L^2(2) + L^2(3)) + \\ + U(\phi(1) - \phi(2)) + U(\phi(2) - \phi(3)) + U(\phi(3) - \phi(1))$$

L(i) und $\phi(i)$ mit i = 1,2,3 sind der Drehimpuls- und der Winkeloperator des i-ten Protons. Die potentielle Energie in (A.1) beruht allein auf der starken gegenseitigen Abstoßung der Protonen und wird durch die Funktion $U = U(\varphi)$ beschrieben. Für das folgende ist nur wichtig, daß die gesamte potentielle Energie des 3 Protonen-Systems minimal wird, wenn die Teilchen den größtmöglichen Winkelabstand von $2\pi/3$ voneinander einhalten. Letzteres läßt sich z.B. durch die Wahl $U(\varphi) = C \exp(-D\,|\varphi|)$ mit C,D > 0 erreichen.

H in (A.1) ist offensichtlich invariant unter Teilchenaustausch und stellt somit eine physikalische Observable dar. Außerdem legt seine Invarianz unter Drehungen, für die der Operator (L(1) + + L(2) + L(3)) Erzeuger ist, die folgende Transformation auf Normalkoordinaten und die konjugierten Drehimpulse nahe:

$$
\begin{aligned}
X &:= \frac{1}{2}\,(\phi(1) - \phi(2)) \\
Y &:= \frac{1}{6}\,(\phi(1) + \phi(2) - 2\,\phi(3)) \\
\Phi &:= \frac{1}{3}\,(\phi(1) + \phi(2) + \phi(3)) \\
L_x &:= L(1) - L(2) \\
L_y &:= L(1) + L(2) - 2\,L(3) \\
L &:= L(1) + L(2) + L(3)
\end{aligned}
\qquad \text{(A.2)}
$$

Es läßt sich ohne große Mühe zeigen, daß die Kommutatorrelationen für die neuen Variablen von derselben Struktur sind wie die alten, also z.B.

$$[X,Y] = [X,L_y] = 0 \quad \text{und} \quad [X,L_x] = [\phi(i),L(i)]$$

Einsetzen von (A.2) in (A.1) liefert als neue Form des Hamilton-Operators

$$
\begin{aligned}
H &= H_{xy} + H_\Phi \quad \text{mit} \quad H_\Phi := \frac{1}{6m\alpha^2}\,L^2 \\
H_{xy} &:= \frac{1}{2m\alpha^2}\left(\frac{1}{2}\,L_x^2 + \frac{1}{6}\,L_y^2\right) + \\
&\qquad + U(2X) + U(-X + 3Y) + U(-X - 3Y)
\end{aligned}
\qquad \text{(A.3)}
$$

Wegen $[H_{xy},H_\Phi] = 0$, können die Eigenvektoren von H als Produkte aus Eigenvektoren von H_{xy} und solchen von H_Φ formuliert werden. Beide Eigenwertprobleme werden daher getrennt bearbeitet, und wegen der leicht nachprüfbaren Identitäten:

$$L_x\,|x,y\rangle = i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial x}\,|x,y\rangle, \quad L_y\,|x,y\rangle = i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial y}\,|x,y\rangle$$

mit $X\,|x,y\rangle = x\,|x,y\rangle$ und $Y\,|x,y\rangle = y\,|x,y\rangle$

sowie $L\,|\varphi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\,|\varphi\rangle$ mit $\Phi\,|\varphi\rangle = \varphi\,|\varphi\rangle$

geschieht dies z.B. sehr einfach in der jeweiligen Koordinatendarstellung.

Sei $|\lambda\rangle$ ein Eigenvektor zu L:

(A.4) $L\,|\lambda\rangle = \hbar\lambda\,|\lambda\rangle$,

dann ist natürlich weiter

(A.5) $H_\Phi\,|\lambda\rangle = \frac{1}{6ma^2}L^2\,|\lambda\rangle = \frac{\hbar^2\lambda^2}{6ma^2}\,|\lambda\rangle$ und

(A.6) $\langle\varphi|\lambda\rangle = (2\pi)^{-1/2}e^{i\lambda\varphi}$

Ein Rückblick auf (A.2) zeigt, daß Φ das arithmetische Mittel der drei Teilchenkoordinaten darstellt. Das Spektrum der Eigenwerte von Φ ist daher identisch mit dem einer mit Teilchenindex behafteten Winkelobservablen, es ist das Intervall $[-\pi,\pi]$. Die Normierung auf diesem Intervall führt auf den Faktor vor der Exponentialfunktion in (A.6). Die Eigenschaft von Φ, eine Winkelobservable zu sein, ist gleichwertig mit der Forderung nach 2π -Periodizität für alle Amplituden und damit nach der Ganzzahligkeit der Eigenwerte λ.

Die physikalische Bedeutung der Hamilton-Operatoren H_Φ und H_{xy} wird nun klar: H_Φ regelt die Dynamik der "Schwerpunktsbewegung", d.h. der Bewegung der drei Protonen als Gesamtheit. Das hier erzielte Ergebnis im Fall ohne äußeres Potential sind die "freien Rotatorfunktionen" in (A.6). Zustände, die sich nach diesen Eigenvektoren entwickeln lassen, werden - ganz gleich, ob H_Φ eine freie oder eine behinderte Rotation beschreibt - im folgenden als Rotationszustände bezeichnet.

Dem gegenüber steht die Dynamik von H_{xy}. Sie hat den Charakter einer "Relativbewegung", wie der Blick auf (A.2) beweist. Die

physikalische Interpretation einer solchen Bewegung ist mit dem Begriff einer Vibration verknüpft. Daher wird in Zusammenhang mit der Lösung des Eigenwertproblems von H_{xy} stets von Vibrationszuständen die Rede sein.

Zum Auffinden der stationären Vibrationszustände ist es sinnvoll, sich zunächst über die Lage der von den drei Funktionen U in (A.3) erzeugten Minima der potentiellen Energie zu informieren. Fig.10 zeigt alle Minima, deren Orte die Bedingungen $-\pi \leq \varphi(1),\varphi(2),\varphi(3) \leq \pi$ und $\varphi = 0$ erfüllen (siehe auch Tab.2).

In einer vollständigen dreidimensionalen Darstellung würde die φ - Achse senkrecht aus der Zeichenebene herausragen, und die sechs mit den Buchstaben A,...,C' bezeichneten Potentialminima würden sich dann parallel dazu von $\varphi = -\infty$ bis $\varphi = +\infty$ erstrekken. Für die weiteren Überlegungen genügt jedoch die Betrachtung der $\varphi = 0$ - Ebene.

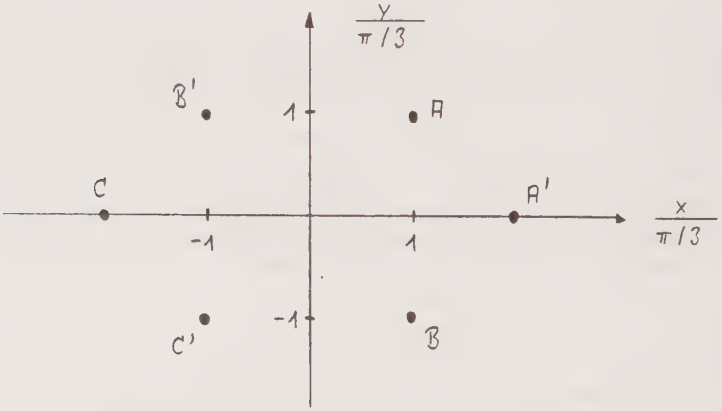


Fig. 10 : Lage der Minima der potentiellen Energie des Hamilton-Operators H_{xy} in (A.3) in der Ebene $\varphi = 0$

Die Konstruktion einer Basis im Raum der Vibrationszustände kann nun auf folgende Weise erfolgen: Jedes der Minima A,...,C' wird zunächst für sich alleine betrachtet und das zugehörige Eigenwertproblem gelöst.

Zumindest die energetisch niedrigsten stationären Zustände innerhalb einer Potentialmulde sollten sich in harmonischer Näherung bestimmen lassen. Aufgrund der starken gegenseitigen Abstoßung der drei Protonen ist mit einer starken Krümmung der potentielle Energie-Funktion in der xy-Ebene am Ort des betrachteten Minimums zu rechnen. Da die Krümmung jedoch in Oszillatornäherung proportional zur Differenz zweier Eigenwerte des zugehörigen Hamilton-Operators ist, wird der energetische Abstand zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand in einer Potentialmulde den Wert $\hbar^2/6\ m\ a^2$, die typische Energieeinheit von H_ϕ, um Größenordnungen übersteigen. Der Vergleich der charakteristischen Energiebereiche für Rotations- und Vibrationsanregungen (siehe Kapitel 1) bestätigt diese Vermutung.

$\varphi(1)$	$\varphi(2)$	$\varphi(3)$	x	y	φ	Symbol
$2\pi/3$	0	$-2\pi/3$	$\pi/3$	$\pi/3$	0	A
0	$-2\pi/3$	$2\pi/3$	$\pi/3$	$-\pi/3$	0	B
$-2\pi/3$	$2\pi/3$	0	$-2\pi/3$	0	0	C
$2\pi/3$	$-2\pi/3$	0	$2\pi/3$	0	0	A'
0	$2\pi/3$	$-2\pi/3$	$-\pi/3$	$\pi/3$	0	B'
$-2\pi/3$	0	$2\pi/3$	$-\pi/3$	$-\pi/3$	0	C'

Tab. 2 : Minima der potentiellen Energie aufgrund gegenseitiger Abstoßung der drei Protonen

Bei Beschränkung auf die Energieskala der Rotationsbewegung dür-

fen alle angeregten Zustände in den Potentialminima aus der Betrachtung ausgeklammert werden. Als Basis im Raum der Vibrationszustände wird daher im folgenden der Satz der sechs jeweiligen Grundzustände $|A\rangle,\ldots,|C'\rangle$, wo der Buchstabe im Ket-Symbol das entsprechende Minimum bezeichnet, verwendet.

Tab.2 zeigt noch einmal die Lage der sechs Potentialminima aus Fig.10, ausgedrückt sowohl in Teilchenindex- als auch in Vibrations/Rotationskoordinaten.

Damit soll verdeutlicht werden, daß die sechs Basiszustände im Vibrationsraum über 3 Teilchen-Permutationsoperatoren ineinander übergeführt werden können. Sei $|\Psi_n(n)\rangle$; n = 1, 2, 3 ein Zustandsvektor des n-ten Protons, sei weiterhin ein beliebiger 3 Teilchen-Produktzustand notiert in der Form

$$|\Psi_1(1),\Psi_2(2),\Psi_3(3)\rangle := |\Psi_1(1)\rangle \otimes |\Psi_2(2)\rangle \otimes |\Psi_3(3)\rangle$$

dann läßt sich die Wirkung eines Permutationsoperators (ijk) definieren über

$$(A.7) \quad (ijk)\ |\Psi_1(1),\Psi_2(2),\Psi_3(3)\rangle := |\Psi_i(1),\Psi_j(2),\Psi_k(3)\rangle$$

mit i,j,k = 1,2,3. Z.B. ist $|A\rangle = (321)|B\rangle = (231)|C\rangle$ usw. nach Tab.2. Mit Hilfe dieser Transformationseigenschaften und nach Anwendung der Projektionsoperatoren zu den irreduziblen Darstellungen[9] der 3 Teilchen-Permutationsgruppe P_3

$$(A.8) \quad \begin{aligned} O^{A_1} &= \frac{1}{6}\{(123) + (231) + (312) + (132) + (321) + (213)\} \\ O^{A_2} &= \frac{1}{6}\{(123) + (231) + (312) - (132) - (321) - (213)\} \\ O^{E^a} &= \frac{1}{3}\{(123) + \varepsilon^* (231) + \varepsilon (312)\} \\ O^{E^b} &= \frac{1}{3}\{(123) + \varepsilon (231) + \varepsilon^* (312)\} \end{aligned}$$

ergibt sich - in gruppentheoretischer Notation - die Struktur des Vibrationsraums zu $A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$. A_1, A_2, $E = \{E^a, E^b\}$ sind die Symmetrielabels der Gruppe P_3, und $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$.

Da wegen $[(i,j,k),\Phi] = 0$ die Zustände $|\lambda\rangle$ aus (A.4) für die Permutationssymmetrie keine Rolle spielen, ist damit die Struktur des gesamten Ortsraums zu $A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$ ermittelt.

Zuletzt bleibt noch der Spinraum zu untersuchen. Sei $I_z(i)$ der Operator der z-Komponente des Spins des i-ten Protons, und sei $|\mu_i(i)\rangle$ dessen Eigenvektor zum Eigenwert μ_i, dann bilden die acht möglichen Produktzustände des Typs

$$|\mu_1,\mu_2,\mu_3\rangle := |\mu_1(1)\rangle \otimes |\mu_2(2)\rangle \otimes |\mu_3(3)\rangle$$

$$I_z(i)\ |\mu_1,\mu_2,\mu_3\rangle = \mu_i\, \hbar\ |\mu_1,\mu_2,\mu_3\rangle$$

eine Basis im Spinraum der drei Protonen. Nach Einführung der Abkürzungen $\alpha := 1/2$ und $\beta := -1/2$ lauten die acht Basisvektoren:

$$|\alpha,\alpha,\alpha\rangle$$

$$|\beta,\alpha,\alpha\rangle \qquad |\alpha,\beta,\alpha\rangle \qquad |\alpha,\alpha,\beta\rangle$$

$$|\alpha,\beta,\beta\rangle \qquad |\beta,\alpha,\beta\rangle \qquad |\beta,\beta,\alpha\rangle$$

$$|\beta,\beta,\beta\rangle$$

Anwendung der Projektionsoperatoren aus (A.8) liefert die Symmetriestruktur des Spinraums zu $4A_1 \oplus 2E$.

Das Antisymmetrisierungspostulat fordert nun, daß für Fermionen nur Zustände mit der Symmetrie A_2 bezüglich der Gruppe P_3 als physikalisch sinnvoll zugelassen werden. Solche A_2-symmetrischen Zustände ergeben sich z.B. durch Produktbildung des A_2-Vibrationszustands mit einem der A_1-Spinzustände. Auch im Produktraum aus den beiden E-symmetrischen Teilräumen existieren A_2-Zustände, denn es gilt $E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$. Letztere müssen deshalb mit Hilfe des Operators O^{A_2} aus (A.8) aus dem Produktraum $E \otimes E$ herausprojiziert werden.

Als Zwischenergebnis liegen nun acht A_2-symmetrische Zustände im

Spin-Vibrationsraum vor (Die vollständige Auflistung erfolgt erst im Endresultat). Was noch fehlt, ist eine Auswahlregel für die korrekte Kombination mit den vorher gefundenen Rotationszuständen.

Bisher nicht berücksichtigt wurde die Forderung nach Invarianz der Gesamtzustände unter Verschiebung einer oder mehrerer der drei Teilchenkoordinaten um 2π oder ein Vielfaches davon. Operationen dieser Art beeinflussen sowohl die Rotations- als auch die Vibrationszustände. Es ist also dafür zu sorgen, daß nur solche Produkte von beiden gebildet werden, in denen der Gesamteffekt verschwindet.

Zum Studium der Transformationseigenschaften der Vibrationszustände werden am besten noch einmal die Potentialminima in der $\varphi = 0$ - Ebene (Fig.10) betrachtet. Mit Hilfe der Abbildung

$$(\varphi(1),\varphi(2),\varphi(3)) \longmapsto (\varphi(1)+2\pi k,\varphi(2)+2\pi l,\varphi(3)+2\pi m)$$

$$k, l, m \in \mathbb{Z}, \qquad k + l + m = 0$$

können weitere, den ersteren völlig äquivalente Minima zusammen mit den darin liegenden Grundzuständen in Fig.10 eingetragen werden. Auf diese Weise kann dann untersucht werden, wie sich die Vibrationszustände $|A\rangle,\ldots,|C'\rangle$ und auch die symmetrieangepaßten Basiszustände im Vibrationsraum unter der Einwirkung eines Operators, der eine der Teilchenkoordinaten um 2π verschiebt, verhalten. Im Raum der Rotationszustände wird eine solche Operation aber dargestellt durch den Drehoperator C_3 um $2\pi/3$, der in dieser Arbeit definiert ist über seine Wirkung auf einen Eigenvektor eines Winkeloperators Φ gemäß

$$(A.9) \qquad C_3\,|\varphi\rangle := |\varphi + \tfrac{2\pi}{3}\rangle \quad \Longleftrightarrow \quad C_3 = e^{-\frac{i}{\hbar}L\frac{2\pi}{3}}$$

Somit erhält das Symmetrieverhalten der Rotationszustände unter Drehungen um $2\pi/3$ (d.h. bezüglich der Punktgruppe C_3) seine wesentliche Bedeutung. Für technische Einzelheiten muß auf Stevens' Arbeit[48] verwiesen werden.

Die Symmetrielabels der zyklischen Gruppe $C_3 := \{1, C_3, C_3^2\}$ heißen $\tilde{A}$, $\tilde{E}^a$ und $\tilde{E}^b$ und bedeuten

$$C_3 \,|\tilde{A}\rangle = C_3^2 \,|\tilde{A}\rangle = |\tilde{A}\rangle$$

$$C_3 \,|\tilde{E}^a\rangle = \varepsilon \,|\tilde{E}^a\rangle \qquad \text{(A.10)}$$

$$C_3 \,|\tilde{E}^b\rangle = \varepsilon^* \,|\tilde{E}^b\rangle$$

wobei die Symmetrielabels in den Ket-Symbolen Zustandsvektoren der entsprechenden Symmetrie darstellen. Das "~"-Symbol zur Unterscheidung von den Symmetrielabels der Gruppe P_3 wird nur in diesem Anhang verwendet.

Die Anwendung des in den letzten Abschnitten umrissenen Konzepts führt auf die folgenden korrekt antisymmetrisierten und normierten Eigenvektoren des Hamilton-Operators H in (A.1)

$$|n\tilde{P}_1\tfrac{3}{2}\rangle := \frac{1}{\sqrt{6}}\,|n\tilde{A}\rangle\,|\alpha,\alpha,\alpha\rangle\,(|P\rangle+|Q\rangle+|C\rangle-|P'\rangle-|Q'\rangle-|C'\rangle)$$

$$|n\tilde{P}_1\tfrac{1}{2}\rangle := \frac{1}{\sqrt{18}}\,|n\tilde{A}\rangle\,(|\beta,\alpha,\alpha\rangle+|\alpha,\beta,\alpha\rangle+|\alpha,\alpha,\beta\rangle)$$
$$(|P\rangle+|Q\rangle+|C\rangle-|P'\rangle-|Q'\rangle-|C'\rangle)$$

$$|n\tilde{P}_1-\tfrac{1}{2}\rangle := \frac{1}{\sqrt{18}}\,|n\tilde{A}\rangle\,(|\alpha,\beta,\beta\rangle+|\beta,\alpha,\beta\rangle+|\beta,\beta,\alpha\rangle) \qquad \text{(A.11)}$$
$$(|P\rangle+|Q\rangle+|C\rangle-|P'\rangle-|Q'\rangle-|C'\rangle)$$

$$|n\tilde{P}_1-\tfrac{3}{2}\rangle := \frac{1}{\sqrt{6}}\,|n\tilde{A}\rangle\,|\beta,\beta,\beta\rangle\,(|P\rangle+|Q\rangle+|C\rangle-|P'\rangle-|Q'\rangle-|C'\rangle)$$

$$|n\tilde{E}^a_1\tfrac{1}{2}\rangle := \frac{1}{\sqrt{12}}\,|n\tilde{E}^a\rangle$$
$$\{(|\beta,\alpha,\alpha\rangle+\varepsilon\,|\alpha,\beta,\alpha\rangle+\varepsilon^*|\alpha,\alpha,\beta\rangle)(|P\rangle+\varepsilon\,|Q\rangle+\varepsilon^*|C'\rangle)$$
$$-(|\beta,\alpha,\alpha\rangle+\varepsilon^*|\alpha,\beta,\alpha\rangle+\varepsilon\,|\alpha,\alpha,\beta\rangle)(|P'\rangle+\varepsilon\,|Q'\rangle+\varepsilon^*|C'\rangle)\}$$

$$|n\tilde{E}^{b}_{1,\frac{1}{2}}\rangle := \frac{1}{\sqrt{12\varepsilon}}\,|n\tilde{E}^{b}\rangle$$

$$\{(|\beta_1\alpha_1\alpha\rangle + \varepsilon^{*}|\alpha_1\beta_1\alpha\rangle + \varepsilon|\alpha_1\alpha_1\beta\rangle)(|A\rangle + \varepsilon^{*}|B\rangle + \varepsilon|C\rangle)$$

$$-(|\beta_1\alpha_1\alpha\rangle + \varepsilon|\alpha_1\beta_1\alpha\rangle + \varepsilon^{*}|\alpha_1\alpha_1\beta\rangle)(|A'\rangle + \varepsilon^{*}|B'\rangle + \varepsilon|C'\rangle)\}$$

(A.11)
$$|n\tilde{E}^{a}_{1,-\frac{1}{2}}\rangle := \frac{1}{\sqrt{12\varepsilon}}\,|n\tilde{E}^{a}\rangle$$

$$\{(|\alpha_1\beta_1\beta\rangle + \varepsilon|\beta_1\alpha_1\beta\rangle + \varepsilon^{*}|\beta_1\beta_1\alpha\rangle)(|A\rangle + \varepsilon|B\rangle + \varepsilon^{*}|C\rangle)$$

$$-(|\alpha_1\beta_1\beta\rangle + \varepsilon^{*}|\beta_1\alpha_1\beta\rangle + \varepsilon|\beta_1\beta_1\alpha\rangle)(|A'\rangle + \varepsilon|B'\rangle + \varepsilon^{*}|C'\rangle)\}$$

$$|n\tilde{E}^{b}_{1,-\frac{1}{2}}\rangle := \frac{1}{\sqrt{12\varepsilon}}\,|n\tilde{E}^{b}\rangle$$

$$\{(|\alpha_1\beta_1\beta\rangle + \varepsilon^{*}|\beta_1\alpha_1\beta\rangle + \varepsilon|\beta_1\beta_1\alpha\rangle)(|A\rangle + \varepsilon^{*}|B\rangle + \varepsilon|C\rangle)$$

$$-(|\alpha_1\beta_1\beta\rangle + \varepsilon|\beta_1\alpha_1\beta\rangle + \varepsilon^{*}|\beta_1\beta_1\alpha\rangle)(|A'\rangle + \varepsilon^{*}|B'\rangle + \varepsilon|C'\rangle)\}$$

Die auf den linken Seiten von (A.11) eingeführten Ket-Symbole enthalten von links nach rechts die folgenden Quantenzahlen:

- den Bandindex (Librationsquantenzahl) n = 0, 1, 2,... , der zusammen mit
- dem Symmetrielabel $\tilde{A}$, $\tilde{E}^{a}$ oder $\tilde{E}^{b}$ einen Eigenvektor und Eigenwert von H_{ϕ} eindeutig festlegt, sowie
- den Eigenwert des Operators $(I_z(1) + I_z(2) + I_z(3))/\hbar$

Der Zusammenhang von Bandindex n und Symmetrielabel der Rotationszustände mit der in (A.4) eingeführten Quantenzahl λ ist der folgende

(A.12) $\quad |\lambda| = 3\,n + k \quad$ mit $\quad n \in \mathbb{N}_0 \quad$ und $\quad k = -1,\ 0,\ 1$

Mit Hilfe von (A.6) und (A.9) ergibt sich dann

$k = -1$: Symmetrie $\tilde{E}^{a}$

$k = 0$: Symmetrie $\tilde{A}$

$k = 1$: Symmetrie $\tilde{E}^b$

Vor der weiteren Diskussion von (A.11) soll zunächst noch die behinderte Rotation untersucht werden. Der Hamilton-Operator heißt in diesem Fall

$$H = \frac{1}{2ma^2}\,(L^2(1) + L^2(2) + L^2(3)) +$$

$$+ U(\phi(1) - \phi(2)) + U(\phi(2) - \phi(3)) + \tag{A.13}$$

$$+ U(\phi(3) - \phi(1)) + V(\phi(1)) + V(\phi(2)) + V(\phi(3))$$

An die reelle Funktion $V = V(\varphi)$ wird keine Forderung gestellt außer der nach 2π-Periodizität: $V(\varphi) = V(\varphi + 2\pi)$

Durchführung der Koordinatentransformationen (A.2) liefert hier

$$H = \frac{1}{2ma^2}\,(\frac{1}{2}\,L_x^2 + \frac{1}{6}\,L_y^2 + \frac{1}{3}\,L^2) +$$

$$+ U(2X) + U(-X + 3Y) + U(-X - 3Y) + \tag{A.14}$$

$$+ V(X + Y + \phi) + V(-X + Y + \phi) + V(-2Y + \phi)$$

Die Möglichkeit der Trennung von Rotations- und Vibrationsbewegung wie bei der freien Bewegung ist nun offensichtlich nicht mehr gegeben. Die Betrachtung der typischen Größenordnungen der Funktionen U und V erlaubt jedoch eine Näherung:

Alle Untersuchungen sollen unter der Voraussetzung durchgeführt werden, daß das CH_3-Molekül formstabil ist. Die Frage nach Formstabilität hängt aber unauflöslich eng zusammen mit dem Studium der Vibrationsbewegungen. Genauer gesagt: Der Einfluß der Funktionen V gegenüber den Funktionen U in (A.14) betreffend die Messung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Werte von Operatorfunktionen, die nur von den "Relativkoordinaten" X und Y abhängen, dürfte vernachlässigbar sein. Eine Beschreibung des 3 Protonen-Systems durch einen vom Rotationsfreiheitsgrad unabhängigen Vibrationszustand sollte daher eine gute Näherung dar-

stellen. Diese Forderung wird erfüllt durch Ansatz eines Produkts

$$\varrho = \varrho_{rot} \otimes \varrho_{spin,vib} \tag{A.15}$$

für jeden Eigenzustand ϱ (hier im Hinblick auf das folgende als Dichteoperator geschrieben) von H aus (A.14). Nach dem vorher gesagten soll $\varrho_{spin,vib}$ aus den Spin-Vibrationsanteilen der reinen Zustände (A.11) gebildet werden. Dann ist ϱ_{rot} Eigenzustand eines Operators H_ϕ, der nicht mehr identisch ist mit (A.3), sondern für den gilt

$$H_\phi := Tr_{xy}(\varrho_{spin,vib}\, H) \tag{A.16}$$

Dieses Vorgehen entspricht dem Bemühen um Selbstkonsistenz im Rahmen einer Hartree-Näherung. Bei der Berechnung der rechten Seite von (A.16) macht sich die starke Lokalisierung der Zustände $|A\rangle,\ldots,|C'\rangle$ in der xy-Ebene vorteilhaft bemerkbar. In guter Näherung darf z.B. geschrieben werden

$$\langle x,y|A\rangle = \delta(x - \tfrac{\pi}{3})\,\delta(y - \tfrac{\pi}{3})$$

Mit Hilfe von Tab.2 ergibt sich dann

$$\begin{aligned}
\langle A|\ F(\phi(1),\phi(2),\phi(3))\ |A\rangle &= F(\phi + \tfrac{2\pi}{3}, \phi, \phi - \tfrac{2\pi}{3}) \\
\langle B|\ F(\phi(1),\phi(2),\phi(3))\ |B\rangle &= F(\phi, \phi - \tfrac{2\pi}{3}, \phi + \tfrac{2\pi}{3}) \\
\langle C|\ F(\phi(1),\phi(2),\phi(3))\ |C\rangle &= F(\phi - \tfrac{2\pi}{3}, \phi + \tfrac{2\pi}{3}, \phi) \\
\langle A'|\ F(\phi(1),\phi(2),\phi(3))\ |A'\rangle &= F(\phi + \tfrac{2\pi}{3}, \phi - \tfrac{2\pi}{3}, \phi) \\
\langle B'|\ F(\phi(1),\phi(2),\phi(3))\ |B'\rangle &= F(\phi, \phi + \tfrac{2\pi}{3}, \phi - \tfrac{2\pi}{3}) \\
\langle C'|\ F(\phi(1),\phi(2),\phi(3))\ |C'\rangle &= F(\phi - \tfrac{2\pi}{3}, \phi, \phi + \tfrac{2\pi}{3})
\end{aligned} \tag{A.17}$$

für jede Operatorfunktion $F = F(\phi(1),\phi(2),\phi(3))$. Alle anderen Matrixelemente zwischen den Vibrationsbasiszuständen verschwinden.

Aus (A.13), (A.16) und (A.17) folgt (nach Unterdrückung einer reellen additiven Konstanten)

$$H_\phi = \frac{1}{6ma^2} L^2 + V(\phi + \tfrac{2\pi}{3}) + V(\phi) + V(\phi - \tfrac{2\pi}{3})$$

unabhängig davon, welcher der sechs symmetrieangepaßten Zustände aus (A.11) in (A.16) für $\zeta_{spin,vib}$ eingesetzt wird. Der neue Operator H_ϕ ist ersichtlich invariant unter Drehungen um $2\pi/3$, deshalb wird einfacher geschrieben

(A.18) $$H_\phi \longmapsto \frac{1}{2J} L^2 + V(\phi)$$

mit der Zusatzinformation, daß $V = V(\phi)$ dreizählige Symmetrie hat, und der Abkürzung

$$J := 3\, m\, a^2$$

für das Trägheitsmoment des Gesamtmoleküls.

Zur Lösung des Eigenwertproblems der behinderten Rotation wird also näherungsweise der Hamilton-Operator

$$H = H_{xy} + H_\phi$$

diagonalisiert, wobei H_{xy} aus (A.3) und H_ϕ aus (A.18) zu entnehmen ist. Das geschilderte Vorgehen bei der Antisymmetrisierung kann dann ebenso wie bei der freien Rotation durchgezogen werden. Die vollständigen stationären Zustände haben daher dieselbe formale Struktur wie die Zustände in (A.11), nur sind die Rotationszustände $|n\,\tilde{\Gamma}>$ Eigenvektoren von H_ϕ aus (A.18). Verfahren zu deren Bestimmung für verschiedene Funktionen $V = V(\phi)$ in (A.18) wurden von Esser[11] und Häusler[20] angegeben. Esser berechnete stationäre Zustände im dreizähligen Kastenpotential und entwikkelte sie in Koordinatendarstellung. Für die Behandlung eines Potentials der Form $V(\phi) = V_0 \cos 3\phi$ ist die von Häusler verwendete Methode der Entwicklung nach Eigenvektoren des Drehimpulses günstiger.

Fig.11 zeigt eine schematische Darstellung des cos 3φ - Poten-

tials zusammen mit den sechs niedrigsten durch Bandindex und Symmetrielabel gekennzeichneten Eigenwerten des entsprechenden Hamilton-Operators. In Fig.12 sind in polarer Auftragung Aufenthaltswahrscheinlichkeiten verschiedener stationärer Zustände über der Winkelkoordinate gezeichnet.

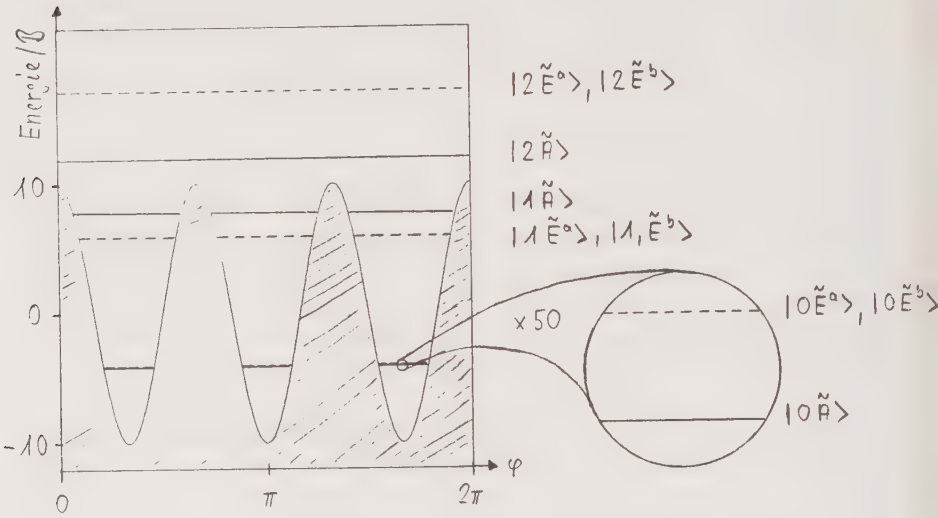
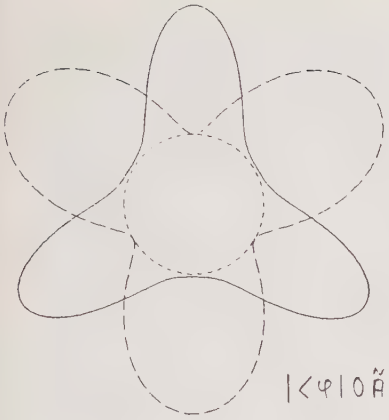
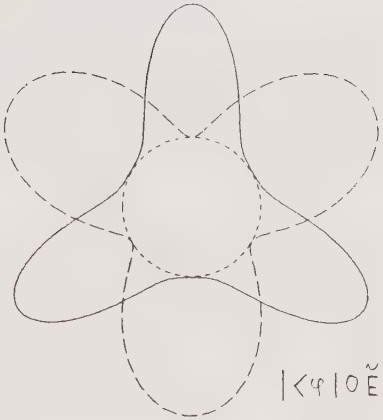


Fig. 11 : Potentielle Energie und niedrigste Eigenwerte des Hamilton-Operators $H_0 = L^2/2\,J + 10\,B \cos 3\phi$, $B = \hbar^2/2\,J$ ist die Rotationskonstante

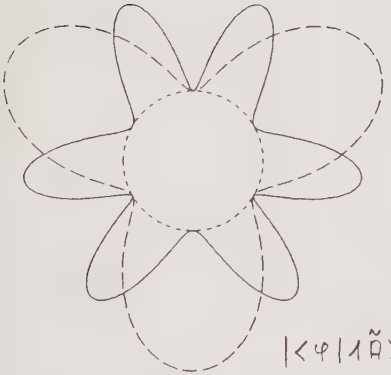
Die in diesem Anhang über weite Strecken als Leitfaden akzeptierten Gedanken von Stevens[48] werfen ein neues Licht auf die "traditionelle" Behandlung des Antisymmetrisierungsproblems (siehe z.B. Press[1]). Bekanntlich darf auf eine Antisymmetrisierung von Fermionenzuständen verzichtet werden, wenn eine Observable existiert, die zur Teilchenkennzeichnung verwendet werden kann[48]. Dies kann z.B. ein Projektor auf einen Teilbereich des Ortsraums oder eine Spinobservable sein. Für eine Methylgruppe in ebener Rotation ist jedoch keine derartige Observable auffindbar. Die drei Protonen sind weder räumlich hinreichend weit voneinander getrennt, noch gelingt eine Teilchenidentifikation über die Spin-



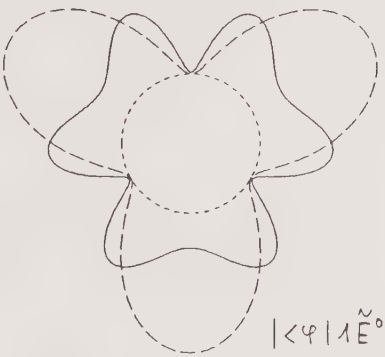
$|\langle\varphi|0\tilde{A}\rangle|^2$



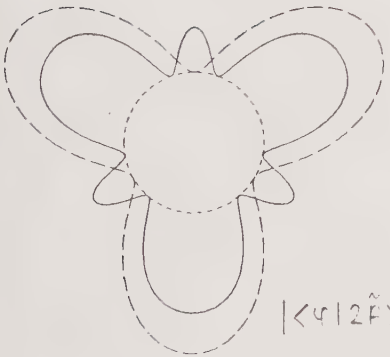
$|\langle\varphi|0\tilde{E}^{a,b}\rangle|^2$



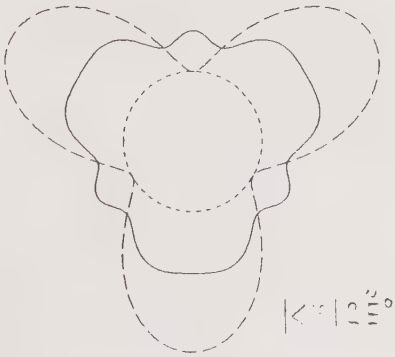
$|\langle\varphi|1\tilde{A}\rangle|^2$



$|\langle\varphi|1\tilde{E}^{a,b}\rangle|^2$



$|\langle\varphi|2\tilde{F}\rangle|^2$



$|\langle\varphi|2\tilde{E}^{a,b}\rangle|^2$

Fig. 12 : Wahrscheinlichkeitsdichten $|\langle\varphi|n\tilde{\Gamma}\rangle|^2$ (durchgezogene Linien) für verschiedene stationäre Zustände im cos 3ϕ - Potential (gestrichelte Linien), der gestrichelte Kreis ist die Nullinie der jeweiligen Wahrscheinlichkeitsdichte.

komponenten, da nur zwei Spin-Eigenwerte für insgesamt drei Teilchen zur Verfügung stehen. Das oft zitierte Argument[1], der Hamilton-Operator sei so gebaut, daß in endlicher Zeit ein Platztausch zweier Protonen nicht stattfinden könne, ist zwar zutreffend, aber nicht ausreichend, denn es erfordert weiterhin die Existenz einer Art "Orientierungsquantenzahl", die jedoch aus den genannten Gründen nicht ohne weiteres anerkannt werden kann.

Bereits 1935 veröffentlichte Wilson[50] eine Arbeit, in der die Notwendigkeit der vollständigen Antisymmetrisierung für dieses und ähnliche Probleme betont wurde. Das von ihm vorgeschlagene Konzept besteht aus zwei Teilen: Zunächst wird für die gesuchten stationären Zustände ein Produktansatz aus Rotations-, Spin- und Vibrationsanteil gemacht, der unter den geraden Permutationen der Gruppe P_3 total symmetrisch ist. Konsequenterweise müssen dann auch den Rotationszuständen definierte Symmetrien unter Teilchenaustausch zugeschrieben werden, was allerdings im Widerspruch steht zur Definition der Observablen in (A.2). Der Operator ($\mathbb{1}$ - (132)) erzeugt aus den symmetrischen Produkten eine antisym-

metrische Linearkombination hinsichtlich der vollen Gruppe P_3. Anstelle von (132) könnte hier auch einer der anderen ungeraden Permutationsoperatoren benutzt werden, Wilsons Vorgehen ist jedoch nur dann im Einklang mit dem in diesem Anhang, wenn (132) verwendet wird.

In einer Arbeit speziell über Methylgruppen übernimmt Freed[51] 30 Jahre später nur den ersten Teil von Wilsons Konzept, beschränkt sich also auf die Forderung nach vollständiger Symmetrie unter den geraden Permutationen. Vibrationszustände werden explizit überhaupt nicht betrachtet. Für die Zustände in (A.11) würde dies bedeuten, jeweils die Linearkombination mit den ungestrichenen Vibrations-Basiszuständen durch die Zahl 1 und die mit den gestrichenen durch die Zahl 0 zu ersetzen. Zur Begründung verweist Freed auf Überlegungen von Longuet-Higgins[52], der im Rahmen einer Klassifikation von Spin- und Bewegungszuständen verschiedener Moleküle nach ihrem Transformationsverhalten unter Symmetrieoperationen des Hamilton-Operators eine Unterteilung in "feasible" und "non-feasible operations" einführt. Diese begriffliche Trennung beruht allein auf der bereits erwähnten Unterscheidung, ob die Zeitentwicklung des Systems innerhalb typischer Beobachtungszeiten bestimmte Symmetrietransformationen mit einschließt oder nicht. Daß damit ein Verzicht auf das Antisymmetrisierungspostulat begründbar wäre, wird aber nirgends behauptet.

Trotz dieser grundsätzlichen Einwände wird Freeds Ansatz bis heute vielfach verwendet, ohne daß grundsätzliche Probleme, z.B. bei der Interpretation von Neutronen-Streuquerschnitten, aufgetreten wären. Die Gründe hierfür sollen in Anhang B angesprochen werden.

Anhang B : BERECHNUNG DER FÜR DEN NEUTRONEN-STREUQUERSCHNITT WESENTLICHEN MATRIXELEMENTE

In diesem Anhang werden die für die Theorie der Neutronenstreuung benötigten Matrixelemente zwischen den in Anhang A berechneten stationären Zuständen einer Methylgruppe angegeben. Ferner wird die Verwendbarkeit der Ergebnisse für nicht stationäre Zustände im fluktuierenden Rotationspotential diskutiert.

Der übliche Ansatz[1,41] für den Operator W der Wechselwirkung zwischen einem Neutron und den drei Protonen einer Methylgruppe lautet

$$W := \sum_{\gamma=1}^{3} (a + b\, \underline{S}\cdot\underline{I}(\gamma))\, \delta(\underline{R} - \underline{R}(\gamma)) \qquad (B.1)$$

$\underline{S} := (S_x, S_y, S_z)$ ist der Operator des Neutronenspins, $\underline{I}(\gamma) := (I_x(\gamma), I_y(\gamma), I_z(\gamma))$ der des γ-ten Protonenspins. $\underline{R}$ und $\underline{R}(\gamma)$ sind die jeweiligen Ortsoperatoren. Die reellen dimensionsbehafteten Größen a und b sind Anpassungsparameter, die das Verhältnis von spinabhängiger und spinunabhängiger Streuung regeln.

Aus von Lovesey[41] angegebenen experimentellen Daten lassen sich für die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Protonen die folgenden Werte ermitteln:

$$a = -1.69 \cdot 10^{-55}\ m^5\ kg\ s^{-2}$$

$$b = 2.17 \cdot 10^{14}\ m\ kg^{-1}$$

Für einen Vergleich sind die verschiedenen Einheiten von a und b natürlich ungünstig. Der typische Erwartungswert des Operatorprodukts $\underline{S}\cdot\underline{I}(\gamma)$ in (B.1) liegt in der Größenordnung $\hbar^2$, so daß am besten ein Zahlenwert für $b\,\hbar^2$ angegeben werden sollte:

$$b\,\hbar^2 = 2.41 \cdot 10^{-54}\ m^5\ kg\ s^{-2}$$

Es gilt daher

$$\hbar^2 \left|\frac{k}{a}\right| \approx 14.3$$

d.h. die spinabhängige Streuung überwiegt deutlich die spinunabhängige.

Bei der Berechnung des Neutronen-Streuquerschnitts $\sigma(\underline{p}')$ in Kapitel 3 werden die Matrixelemente des Operators W zwischen Produktzuständen gebraucht, deren Faktoren im einzelnen sind:

- ein Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ (i.a. zeitabhängig) des Moleküls
- ein Eigenvektor $|\mu\rangle$ des Neutronenspins in z-Richtung
- ein Eigenvektor $|\underline{p}\rangle$ des Neutronenimpulses

Am einfachsten lassen sich die Neutronenimpuls-Eigenvektoren verarbeiten. Die Entwicklung in die Koordinatenbasis des Neutrons ergibt aufgrund (3.9)

$$\langle \underline{p}' | \delta(\underline{R} - \underline{R}(\nu)) | \underline{p} \rangle = L^{-3} \, e^{\frac{i}{\hbar}(\underline{p}-\underline{p}')\cdot\underline{R}(\nu)}$$

L ist die in Abschnitt 3.1. eingeführte Quantisierungslänge. Es folgt daher

(B.2) $$\langle \psi', \underline{p}', \mu' | W | \psi, \underline{p}, \mu \rangle = L^{-3} \langle \psi', \mu' | \overline{W} | \psi, \mu \rangle$$

(B.3) $$\overline{W} := \sum_{\nu=1}^{J} (a + b\, \underline{S}\cdot\underline{I}(\nu)) \, e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\nu)} , \qquad \hbar\, \underline{q} := \underline{p} - \underline{p}'$$

Wird Streuung an einem Kristall untersucht, der aus mehreren Methylgruppen aufgebaut ist, dann ist der Operator W in (B.1) mit einem Molekülindex zu versehen, und nach Summation über alle Molekülindices entsteht der vollständige Wechselwirkungsoperator für ein Neutron und ein Target aus vielen Molekülen. Analoges gilt für $\overline{W}$ in (B.3). Weiterhin läßt sich eine Basis im Raum der Targetzustände mittels Produktbildung aus ebenfalls um einen Molekülindex ergänzten Einmolekül-Basiszuständen gewinnen.

Die Wahl einer solchen Produktbasis im Hilbertraum des Kristalls, wobei die einzelnen Faktoren vom Typ $|n\Gamma, m\rangle$ wie in (A.11) sind, führt bei der Berechnung des Neutronen-Streuquerschnitts auf Matrixelemente der Gestalt $\langle n'\Gamma', m', \mu' | \overline{W} | n\Gamma, m, \mu \rangle$, die im fol-

genden angegeben werden sollen:

$$\langle n'\Gamma',m',\mu'| \sum_{\gamma=1}^{3} (a + b\, \underline{S}\cdot\underline{I}(\gamma))\, e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)} |n\Gamma,m,\mu\rangle =$$

$$= a\, \delta_{\mu',\mu} \langle n'\Gamma',m'| \sum_{\gamma=1}^{3} e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)} |n\Gamma,m\rangle + \tag{B.4}$$

$$+ b \langle n'\Gamma',m',\mu'| \sum_{\gamma=1}^{3} \underline{S}\cdot\underline{I}(\gamma)\, e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)} |n\Gamma,m,\mu\rangle$$

Für das Matrixelement im zweiten Summanden bietet sich die Verwendung von Auf- und Absteigeoperatoren für Drehimpulse an. Die Definitionen

$$S^{\pm} := S_x \pm i\, S_y$$

$$I^{\pm}(\gamma) := I_x(\gamma) \pm i\, I_y(\gamma)$$

gestatten die Zerlegung

$$\underline{S}\cdot\underline{I}(\gamma) = S_z I_z(\gamma) + \frac{1}{2}\,(S^{+}I^{-}(\gamma) + S^{-}I^{+}(\gamma)) \tag{B.5}$$

Im weiteren wird noch gebraucht, daß gilt

$$S^{+} |\mu\rangle = \hbar\, |\mu + 1\rangle\, \delta_{\mu,-1/2}$$

$$S^{-} |\mu\rangle = \hbar\, |\mu - 1\rangle\, \delta_{\mu,1/2} \tag{B.6}$$

und analog für $I^{+}(\gamma)$ und $I^{-}(\gamma)$. Es folgt nun mit Hilfe von (B.5) und (B.6)

$$\langle n'\Gamma',m',\mu'| \sum_{\gamma=1}^{3} (a + b\, \underline{S}\cdot\underline{I}(\gamma))\, e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)} |n\Gamma,m,\mu\rangle =$$

$$= \mu\hbar\, \delta_{\mu',\mu} \langle n'\Gamma',m'| \sum_{\gamma=1}^{3} I_z(\gamma)\, e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)} |n\Gamma,m\rangle +$$

$$+ \frac{1}{2}\,\hbar\, \delta_{\mu,-1/2}\, \delta_{\mu',1/2} \langle n'\Gamma',m'| \sum_{\gamma=1}^{3} I^{-}(\gamma)\, e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)} |n\Gamma,m\rangle \tag{B.7}$$

$$+ \frac{1}{2}\,\hbar\, \delta_{\mu,1/2}\, \delta_{\mu',-1/2} \langle n'\Gamma',m'| \sum_{\gamma=1}^{3} I^{+}(\gamma)\, e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)} |n\Gamma,m\rangle$$

Einsetzen von (B.7) in (B.4) zeigt, daß die Matrixelemente der vier Operatoren

(B.8)
$$\sum_{\gamma=1}^{3} e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)}, \qquad \sum_{\gamma=1}^{3} I_z(\gamma)\, e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)}$$
$$\sum_{\gamma=1}^{3} I^-(\gamma)\, e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)}, \qquad \sum_{\gamma=1}^{3} I^+(\gamma)\, e^{i\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma)}$$

in der Darstellung der stationären Zustände (A.11) zu berechnen sind. Diese etwas langwierige Arbeit soll hier aus Platzgründen nicht in allen Einzelheiten vorgeführt werden. Lediglich zwei nicht unbedingt triviale Umformungen seien erwähnt:

Die Substitution

$$\underline{R}(\gamma) \longmapsto \underline{r}_0 + \underline{R}(\gamma)$$

mit $\underline{r}_0$ als dem Ortsvektor des Schwerpunkts des 3 Protonen-Systems zeigt, daß jedes der gesuchten Matrixelemente einen Faktor $\exp(i\underline{q}\cdot\underline{r}_0)$ enthält. Dieser spielt für den in dieser Arbeit ausschließlich interessierenden inkohärenten Neutronen-Streuquerschnitt (siehe (3.41) mit (3.36)) keine Rolle und wird im folgenden auch nicht mehr notiert.

Das Skalarprodukt der Vektoren $\underline{q}$ und $\underline{R}(\gamma)$ kann nun z.B. in dem in Fig.13 eingeführten Koordinatensystem ausgerechnet werden. Es ergibt sich

(B.9) $$\underline{q}\cdot\underline{R}(\gamma) = |\underline{q}|\, a \sin\vartheta \cos(\phi(\gamma) - \alpha) =: \tilde{q} \cos(\phi(\gamma) - \alpha)$$

Der Azimutwinkel α des Vektors $\underline{q}$ sollte nicht verwechselt werden mit dem in Kapitel 2 eingeführten Käfigwinkel. Bei den Operatoren $\phi(\gamma)$ handelt es sich aufgrund ihrer Teilchenzahlindices γ nicht um physikalische Observablen, diese Eigenschaft besitzt allein die "Rotationskoordinate" ϕ aus (A.2). Die Übertragung von mittels (B.9) enstandenen, mit einer Teilchennummer versehenen Operatoren in solche, die nur noch von der symmetrischen Observablen ϕ abhängen, gelingt über (A.17). Ebenfalls kein Problem stellt die Berechnung der partiellen Matrixelemente der Operatoren aus (B.8) zwischen den Spinanteilen der stationären Zustände aus (A.11) dar. Letztlich bleiben nur Matrixelemente von drei ϕ-

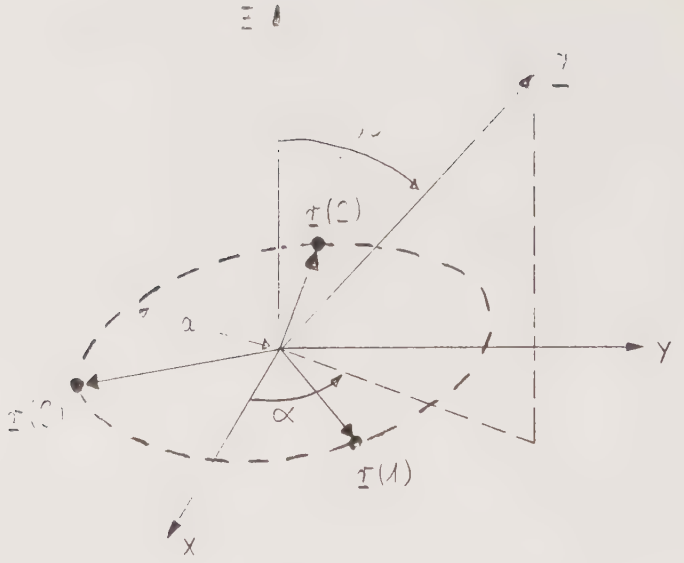


Fig. 13 : Streugeometrie, zur Bedeutung der Symbole siehe Text

abhängigen Operatoren zwischen Rotationszuständen übrig. Diese heißen

$$
\begin{aligned}
F_1 &:= e^{i\tilde{q}\cos(\phi-\alpha+\frac{2\pi}{3})} + e^{i\tilde{q}\cos(\phi-\alpha)} + e^{i\tilde{q}\cos(\phi-\alpha-\frac{2\pi}{3})} \\
F_2 &:= e^{i\tilde{q}\cos(\phi-\alpha+\frac{2\pi}{3})} + \varepsilon\, e^{i\tilde{q}\cos(\phi-\alpha)} + \varepsilon^{*} e^{i\tilde{q}\cos(\phi-\alpha-\frac{2\pi}{3})} \\
F_3 &:= e^{i\tilde{q}\cos(\phi-\alpha+\frac{2\pi}{3})} + \varepsilon^{*} e^{i\tilde{q}\cos(\phi-\alpha)} + \varepsilon\, e^{i\tilde{q}\cos(\phi-\alpha-\frac{2\pi}{3})}
\end{aligned}
\qquad \text{(B.10)}
$$

Hier ist wieder $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$.

Die Ergebnisse der mit (B.4) begonnenen Rechnung können nun zusammengestellt werden. Die Diagonalelemente der Matrixdarstellung des Operators $\bar{W}$ aus (B.3) lauten:

$$
\begin{aligned}
\langle nA, \tfrac{3}{2}, \mu' | \bar{W} | nA, \tfrac{3}{2}, \mu \rangle &= \delta_{\mu',\mu}\,(a + \tfrac{1}{2}\, b\, \mu\, \hbar^2)\, f_1 \\
\langle nA, \tfrac{1}{2}, \mu' | \bar{W} | nA, \tfrac{1}{2}, \mu \rangle &= \delta_{\mu',\mu}\,(a + \tfrac{1}{6}\, b\, \mu\, \hbar^2)\, f_1
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle nA,-\tfrac{1}{2},\mu'|\ \overline{W}\ |nA,-\tfrac{1}{2},\mu\rangle &&= \delta_{\mu',\mu}(a - \tfrac{1}{6}\, b\, \mu\, \hbar^2)\ f_1\\
&\langle nA,-\tfrac{3}{2},\mu'|\ \overline{W}\ |nA,-\tfrac{3}{2},\mu\rangle &&= \delta_{\mu',\mu}(a - \tfrac{1}{2}\, b\, \mu\, \hbar^2)\ f_1\\
&\langle nE^a,\tfrac{1}{2},\mu'|\ \overline{W}\ |nE^a,\tfrac{1}{2},\mu\rangle &&= \delta_{\mu',\mu}(a + \tfrac{1}{6}\, b\, \mu\, \hbar^2)\ f_1\\
&\langle nE^b,\tfrac{1}{2},\mu'|\ \overline{W}\ |nE^b,\tfrac{1}{2},\mu\rangle &&= \delta_{\mu',\mu}(a + \tfrac{1}{6}\, b\, \mu\, \hbar^2)\ f_1\\
&\langle nE^a,-\tfrac{1}{2},\mu'|\ \overline{W}\ |nE^a,-\tfrac{1}{2},\mu\rangle &&= \delta_{\mu',\mu}(a - \tfrac{1}{6}\, b\, \mu\, \hbar^2)\ f_1\\
&\langle nE^b,-\tfrac{1}{2},\mu'|\ \overline{W}\ |nE^b,-\tfrac{1}{2},\mu\rangle &&= \delta_{\mu',\mu}(a - \tfrac{1}{6}\, b\, \mu\, \hbar^2)\ f_1
\end{aligned}
\qquad \text{(B.11)}
$$

Zur Abkürzung wurde hier gesetzt

$$f_1 := \langle n'\Gamma'|\ F_1\ |n\Gamma\rangle \qquad \text{(B.12.a)}$$

wobei $|n\Gamma\rangle$ und $|n'\Gamma'\rangle$ Eigenvektoren sind von H_Φ aus (A.18). Analog sei für die anderen Operatoren aus (B.10) definiert:

$$f_2 := \langle n'\Gamma'|\ F_2\ |n\Gamma\rangle \qquad \text{(B.12.b)}$$

$$f_3 := \langle n'\Gamma'|\ F_3\ |n\Gamma\rangle \qquad \text{(B.12.c)}$$

Tab.3 auf der folgenden Seite vervollständigt die Aufzählung der berechneten Matrixelemente. Die Einträge dort sind jedoch aus Platzgründen nicht vollständig. Zu ergänzen ist jeweils:

- an allen notierten Matrixelementen ein Faktor $b\,\hbar^2$
- an allen Einträgen mit einem Faktor μ ein Kronecker-Symbol
- an allen Einträgen ohne den Faktor μ zwei andere Kronecker-Symbole, die die Erhaltung der z-Komponente des Gesamtspins sicherstellen. Es muß gelten:

$$m' + \mu' = m + \mu$$

und deshalb ist z.B. vollständig ausgeschrieben

$$\langle n'A,\tfrac{3}{2},\mu'|\ \overline{W}\ |nA,\tfrac{1}{2},\mu\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\ f_1\ \delta_{\mu',-1/2}\ \delta_{\mu,1/2}$$

	$\lvert n A, \frac{3}{2}, \mu \rangle$	$\lvert n A, \frac{1}{2}, \mu \rangle$	$\lvert n A, -\frac{1}{2}, \mu \rangle$	$\lvert n A, -\frac{3}{2}, \mu \rangle$	$\lvert n E^a, \frac{1}{2}, \mu \rangle$	$\lvert n E^b, \frac{1}{2}, \mu \rangle$	$\lvert n E^a, -\frac{1}{2}, \mu \rangle$	$\lvert n E^b, -\frac{1}{2}, \mu \rangle$
$\langle n' A, \frac{3}{2}, \mu' \lvert \bar{W}$	*	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_1$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_2$	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_3$	0	0
$\langle n' A, \frac{1}{2}, \mu' \lvert \bar{W}$	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_1$	*	$\frac{1}{3} f_1$	0	$-\frac{1}{3}\mu f_2$	$-\frac{1}{3}\mu f_3$	$-\frac{1}{6} f_2$	$-\frac{1}{6} f_3$
$\langle n' A, -\frac{1}{2}, \mu' \lvert \bar{W}$	0	$\frac{1}{3} f_1$	*	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_1$	$-\frac{1}{6} f_2$	$-\frac{1}{6} f_3$	$\frac{1}{3}\mu f_2$	$\frac{1}{3}\mu f_3$
$\langle n' A, -\frac{3}{2}, \mu' \lvert \bar{W}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_1$	*	0	0	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_2$	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_3$
$\langle n' E^a, \frac{1}{2}, \mu' \lvert \bar{W}$	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_2$	$-\frac{1}{3}\mu f_3$	$-\frac{1}{6} f_3$	0	*	$-\frac{1}{3}\mu f_2$	$-\frac{1}{6} f_1$	$\frac{1}{3} f_2$
$\langle n' E^b, \frac{1}{2}, \mu' \lvert \bar{W}$	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_2$	$-\frac{1}{3}\mu f_2$	$-\frac{1}{6} f_2$	0	$-\frac{1}{3}\mu f_3$	*	$\frac{1}{3} f_3$	$-\frac{1}{6} f_1$
$\langle n' E^a, -\frac{1}{2}, \mu' \lvert \bar{W}$	0	$-\frac{1}{6} f_3$	$\frac{1}{3}\mu f_3$	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_3$	$-\frac{1}{6} f_1$	$\frac{1}{3} f_2$	*	$\frac{1}{3}\mu f_2$
$\langle n' E^b, -\frac{1}{2}, \mu' \lvert \bar{W}$	0	$-\frac{1}{6} f_2$	$\frac{1}{3}\mu f_2$	$\frac{1}{\sqrt{12}} f_2$	$\frac{1}{3} f_3$	$-\frac{1}{6} f_1$	$\frac{1}{3}\mu f_3$	*

Tab. 3 : Matrixelemente des Operators $\bar{W}$ aus (B.3) zwischen stationären Zuständen einer Methylgruppe gemäß (A.11). Das Zeichen "*" auf der Hauptdiagonalen verweist auf (B.11).

Die Ergebnisse von Tab.3 mit (B.11) sollten verglichen werden mit denen, die Clough et al.[14] angegeben haben. In der betreffenden Veröffentlichung werden Absolutquadrate von partiellen Matrixelementen hinsichtlich des Spinanteils von unter geraden Permutationen symmetrischen Produkten aus Rotations- und Spinzuständen aufgeführt. Die hier ausgerechneten Matrixelemente können alle diese Ergebnisse bis auf einen Faktor 3 reproduzieren. Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß sich hierin der Unterschied zwischen vollständiger und unvollständiger Antisymmetrisierung zeigt. Die Begründung für diese letzte Behauptung liegt in der Struktur

sowohl der Zustände (A.11) als auch der Operatoren (B.8). Die korrekt antisymmetrisierten Molekülzustände bestehen jeweils aus einer Differenz zweier Linearkombinationen, von denen jede unter geraden Teilchenpermutationen invariant ist und daher mit einer bestimmten "Orientierung" des Moleküls verknüpft werden kann (siehe dazu Wilson[50]). Das Studium von Tab.3 legt nahe, die ungestrichenen Vibrations-Basisvektoren als Zustände einer "linkshändigen" Molekülkonfiguration aufzufassen und die gestrichenen demgegenüber als "rechtshändig" (oder umgekehrt, die Wahl der Bezeichnungen spielt hier keine Rolle). Im Verlauf der Berechnungen für die Matrixelemente stellt sich heraus, daß alle vier Operatoren in (B.8) nichtverschwindende Matrixelemente nur zwischen Zustandsvektoren gleicher Konfiguration besitzen. Sogenannte Austauschterme treten nicht auf.

Sowohl die vollständig als auch die verkürzt antisymmetrisierten Zustände liefern also bei der Berechnung von Neutronen-Streuquerschnitten identische Ergebnisse. Daraus kann natürlich nicht der Schluß gezogen werden, daß bei grundsätzlich allen physikalisch meßbaren Effekten die Austauschterme in gleicher Weise verschwinden. Jedenfalls scheint sich der bei Clough et al.[14] zusätzlich auftauchende Faktor 3 auf einem anderen Weg in die Rechnungen eingeschlichen zu haben.

Zum Abschluß dieses Anhangs soll auch die für die vorliegende Arbeit besonders wichtige Bedeutung der gewonnenen Ergebnisse für ein Problem mit fluktuierendem Rotationspotential beurteilt werden. In einem solchen Fall hängt die Funktion V in (A.13) außer vom Teilchenwinkel noch von der Zeit ab. Dies zieht sich dann durch bis (A.18). Offensichtlich wird nur der Rotations-Hamilton-Operator H zeitabhängig, für die Vibrations- und Spinzustände ändert sich nichts. In den angegebenen Matrixelementen wurden aber ohnehin nur die beiden letzteren Anteile verarbeitet. Die Ergebnisse in (B.11) und Tab.3 sind daher für beliebige, also z.B. auch für zeitabhängige, Rotationszustände verwendbar.

LITERATURVERZEICHNIS

1 W. Press
"Single-Particle Rotations in Molecular Crystals"
(Springer Tracts in Modern Physics Vol. 92)
Berlin, Heidelberg, New York 1981

2 T. Springer
"Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motions in Solids and Liquids"
(Springer Tracts in Modern Physics Vol. 64)
Berlin, Heidelberg, New York 1972

3 J. Haupt
"Einfluß von Quanteneffekten der Methylgruppenrotation auf die Kernrelaxation in Festkörpern"
Z. Naturforsch. 26a, 1578-1589 (1971)

4 J.G. Huggins
"Theoretical Aspects of the Temperature Dependence of Molecular Rotational Tunnelling in Solids"
Thesis, Oxford 1983

5 M. Prager, A. Kollmar, W. Müller-Warmuth, R. Schüler
"A comparative study of the rotational potential of CH_3 groups in methyl-substituted pyridines by NMR-Tl and INS"
Proc. Symp. Neutron Inelastic Scattering 1977,
Wien 1978, IAEA-SM-219/33, 265-277 (1978)

6 M. Prager, W. Press, B. Alefeld, A. Hüller
"Rotational states of the NH_4^+ ion in $(NH_4)_2SnCl_6$ by inelastic neutron scattering"
J. Chem. Phys. 46, 5126-5132 (1977)

7 S. Clough, A. Heidemann, M. Paley
"The temperature dependence of methyl tunnelling motion in three acetates"
J. Phys. C: Solid St. Phys. 14, 1001-1008 (1981)

8 A. Hüller
"The temperature dependence of rotational tunneling"
Z. Phys. B 36, 215-225 (1980)

9 A. D. Boardman, D. E. O'Connor, P. A. Young
"Symmetry and its Applications in Science"
Maidenhead (Berkshire, England) 1973

10 P.S. Allen
"A model for a temperature-dependent frequency distribution of methyl group tunnelling splittings"
J. Phys. C: Solid St. Phys. 7, L22-L25 (1974)

11 C. Esser
"Tunnelzustände eines Moleküls im fluktuierenden Rotationspotential"
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1983

12 A. Hüller
"Rotational tunneling in solids: The theory of neutron scattering"
Phys. Rev. B 16, 1844-1857 (1977)

13 A. Hüller, W. Press
"Rotational tunneling in solids: The theory of neutron scattering. II."
Phys. Rev. B 24, 17-28

14 S. Clough, A. Heidemann, M. Paley
"Neutron scattering transitions between spin symmetry species of methyl groups"
J. Phys. C: Solid St. Phys. 13, 4009-4015 (1980)

15 D. Matuschek
"Neutronenstreuquerschnitte für Methylgruppen und Tetraedermoleküle"
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1986

16 S. Clough
"A kinetic theory of the temperature dependence of methyl tunnelling spectra"
J. Phys. C: Solid St. Phys. 14, 1009-1024 (1981)

17 A. C. Hewson
- "The temperature dependence of inelastic neutron scattering in rotational tunnelling systems:
I. Formulation and perturbation theory"
J. Phys. C: Solid St. Phys. 15, 3841-3853 (1982)
- "The temperature dependence of inelastic neutron scattering in rotational tunnelling systems:
II. Calculation of the time-dependent correlation functions"
J. Phys. C: Solid St. Phys. 15, 3855-3867 (1982)
- "A theory of the temperature dependence of the inelastic neutron scattering spectrum for rotational tunnelling systems"
Solid St. Comm. 42, 517-520 (1982)

18 M. Punkkinen
"Temperature dependence of the librational tunneling and proton relaxation"
Phys. Rev. B 21, 54-60 (1980)

19 S. Clough, A. Heidemann, A.H. Horsewill, M.N.J. Paley
"Coupled tunnelling motion of a pair of methyl groups in Lithium Acetate studied by inelastic neutron scattering"
Z. Phys. B 55, 1-6 (1984)

20 W. Häusler, A. Hüller
"Tunneling of coupled methyl groups"
Z. Phys. B 59, 177-182 (1985)

W. Häusler
"Rotationstunneln gekoppelter Methylgruppen"
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1984

21 J.G. Huggins
"Theory of the temperature dependence of rotational tunnelling phenomena of coupled pairs of CH_3-groups"
Z. Phys. B 59, 293-298 (1985)

22 R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume
"Statistical Physics II, Nonequilibrium Statistical Mechanics"
(Springer Series in Solid State Sciences Vol. 31)
Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1985

23 F.M. Izraelev, D.L. Shepelyanskij
"Quantum resonance for a rotator in a nonlinear periodic field"
Theor. Math. Phys. 43, 553-561 (1980)

24 G.M. Zaslavsky
"Stochasticity in quantum systems"
Physics Reports 80, 157-250 (1981)

25 R.W. Gerling, A. Hüller
"Langevin model of the rotational diffusion of molecules"
Z. Phys. B 40, 209-217 (1980)

R.W. Gerling
"Langevin model for the rotational diffusion of molecules: Uniaxial rotator in an n-fold potential"
Z. Phys. B 45, 39-48 (1981)

R.W. Gerling, B. de Raedt
"Langevin model of the rotational motion of molecules: Two-dimensional rotator in a cubic potential"
J. Chem. Phys. 77, 6263-6269 (1982)

R.W. Gerling, A. Hüller
"Rotational dynamics of the NH_4-tetrahedron in NH_4Cl "
J. Chem. Phys. 78, 446-453 (1983)

R.W. Gerling
"A numerical solution of a nonlinear Langevin equation"
Z. Phys. B 55, 263-267 (1984)

D. Klotz, A. Hüller
"Rotational dynamics of molecules in crystals:
extended Langevin description and simulation"
Z. Phys. B 63, 69-82 (1986)

26 R.W. Hasse
"On the quantum mechanical treatment of dissipative systems"
J. Math. Phys. 16, 2005-2011 (1975)

27 R.G. Carbonell, B.J. McCoy
- "Tunnelling and transport problems for a quantum mechanical Brownian particle"
  J. Stat. Phys. 21, 301-311 (1979)
- "Schrödinger-Langevin theory for quantum tunnelling through a barrier"
  Phys. Rev. A 29, 399-400 (1984)

28 J.R. Ray
"Lagrangians and systems they describe -
how not to treat dissipation in quantum mechanics"
Am. J. Phys. 47, 626-629 (1979)

29 J.H. Weiner, R.E. Forman
"Rate theory for solids. V. Quantum Brownian model"
Phys. Rev. B 10, 325-337 (1973)

30 R. Peierls
"Surprises in Theoretical Physics"
Chap. 4: "Angle Operator"
Princeton 1979

31 H. Koppe
"Theorie der halbquantisierten Systeme"
Z. f. Physik 141, 103-110 (1955)

32 G. Casati, B.V. Chirikov, F.M. Izraelev, J. Ford
"Stochastic behavior of a quantum pendulum
under a periodic perturbation"
Proc. Conf. on Stochastic Behavior in Classical and Quantum
Hamiltonian Systems, Como 1977

33 M.V. Berry
"Semiclassical mechanics of regular and irregular motion"
Proc. Conf. on Chaotic Behavior of Deterministic Systems,
Les Houches 1981

34 M. Abramowitz, I.A. Stegun
"Handbook of Mathematical Functions"
New York 1972

35 P. Carruthers, M.N. Nieto
"Phase and angle variables in quantum mechanics"
Rev. Mod. Phys. 40, 411-440 (1968)

36 I.S. Gradštejn, I.M. Ryžik
"Summen-, Produkt- und Integraltafeln"
Moskau, Thun, Frankfurt/M. 1981

37 R.M. Wilcox
"Exponential operators and parameter differentiation in
quantum physics"
J. Math. Phys. 8, 962-982 (1967)

38 W. Thirring
"Lehrbuch der Mathematischen Physik, 3: Quantenmechanik
von Atomen und Molekülen"
Wien, New York 1979

39 L. Valenta, E. Jäger
"Vorlesungen über Festkörpertheorie, Band II"
Berlin (DDR) 1981

40 R. Shankar
"Principles of Quantum Mechanics"
New York, London 1980

41 S.W. Lovesey
"Theory of neutron scattering from condensed matter"
Oxford 1984

42 R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands
"The Feynman Lectures on Physics, Vol.III, Quantum Mechanics"
Reading (Massachusetts), Palo Alto, London, New York,
Dallas, Atlanta 1965

43 A.J. Dianoux, F. Volino
"Random motion of a uniaxial rotator in an N-fold cosine potential: Correlation functions and neutron incoherent scattering law"
Mol. Phys. 34, 1263-1277 (1977)

44 Numerical Algorithms Group
"FORTRAN Library Manual Mark 10"
Oxford, Illinois 1983

45 E.O. Brigham
"The Fast Fourier Transform"
Eaglewood Cliffs (New Jersey) 1974

46 S.F. Trevino, W.H. Rymes
"A study of methyl reorientation in solid nitromethane by neutron scattering"
J. Chem. Phys. 73, 3001-3006 (1980)

B. Alefeld, I.S. Anderson, A. Heidemann, A. Magerl, S.F. Trevino
"The measurement of tunnel states in solid CH_3NO_2 and CD_3NO_2"
J. Chem. Phys. 76, 2758-2759 (1982)

47 H. Risken
"The Fokker-Planck Equation"
Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984

48 K.W.H. Stevens
"The theory of planar methyl rotation"
J. Phys. C: Solid St. Phys. 16, 5765-5772 (1983)

49 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe
"Mécanique Quantique"
Paris 1977

50 E.B. Wilson Jr.
"The statistical weights of the rotational levels of polyatomic molecules, including methane, ammonia, benzene, cyclopropane and ethylene"
J. Chem. Phys. 3, 276-285 (1935)

51 J.H. Freed
"Quantum Effects of methyl-group rotations in magnetic resonance: ESR splittings and linewidths"
J. Chem. Phys. 43, 1710-1720 (1965)

52 H.C. Longuet-Higgins
"The symmetry groups of non-rigid molecules"
Mol. Phys. 7, 445-460 (1963)

Ohne die Hilfe vieler Freunde und Kollegen hätte diese Arbeit, zumindest in der vorliegenden Form, wohl kaum zu einem guten Ende gebracht werden können:

Alfred Hüller gab die ersten Anregungen zur Beschäftigung mit dem Thema und war unermüdlich bereit, anstehende Probleme zu diskutieren und nach Lösungsmöglichkeiten zu suchen.

Hajo Leschke lieferte wertvolle Unterstützung in vielen Detail- und Grundsatzfragen. Ihm gebührt auch Dank für Ermutigung in schwierigen Zeiten.

Christian Esser führte den Verfasser dieser Arbeit mit viel Geschick und Geduld in das Arbeitsgebiet ein. Die Zusammenarbeit mit ihm wird stets in guter Erinnerung bleiben.

Günter Voll und Wolfgang Häusler waren immer ansprechbare und hilfsbereite Diskussionspartner. Ihnen ebenso wie Dieter Klotz und Siegfried Wonneberger ist außerdem für die kritische Durchsicht wesentlicher Teile des Manuskripts sowie zahlreiche Verbesserungsvorschläge zu danken.

Allen früheren und gegenwärtigen Mitgliedern der Gruppe Theoretische Physik I insbesondere Peter Nagel und Thomas Delica sei gedankt für die ausnahmslos gute Zusammenarbeit und das immer angenehme Arbeitsklima.

In keinem Stadium der Fertigstellung dieser Arbeit wurden Zuwendungen irgendwelcher Art von der Seite militärischer oder von militärischen Organisationen abhängiger Stellen angenommen.

Lebenslauf Lothar Bätz

8.8.1954	geboren in Untersiemau, Landkreis Coburg
1960 - 1965	Besuch der Volksschule Untersiemau
1965 - 1974	Besuch des math.naturw. Gymnasiums Ernestinum in Coburg
Juni 1974	Abitur
November 1974	Beginn des Studiums an der Universität Erlangen-Nürnberg, zunächst mit dem Studienziel Lehramt Mathematik/Physik an Realschulen
November 1977	Physik-Vordiplomprüfung in den Fächern Mathematik, Experimentalphysik und Theoretische Physik
März 1978	Physik-Vordiplomprüfung im Nebenfach Chemie
Juni 1979	Eheschließung mit Doris Bätz, geb. Hamm
Februar 1980	1. Teil der Diplom-Hauptprüfung für Physik
März 1980 - - März 1982	Anfertigung einer Diplomarbeit am Physikalischen Institut IV der Universität Erlangen-Nürnberg
Mai 1982	2. Teil der Diplom-Hauptprüfung für Physik
15.6.1982	Einstellung als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Theoretische Physik I der Universität Erlangen - Nürnberg
1.5.1984	Ernennung zum wissenschaftlichen Mitarbeiter am selben Institut

COPY PRINT
Klaus Feller
Marquardsenstr. 21
8520 Erlangen
Tel.: 0 91 31 / 24 220